

THÈSE

présentée à la

Faculté des Sciences d'Orsay

Université de Paris - Sud

pour obtenir

Le Grade de Docteur ès Sciences Physiques

par

Xavier OUDET

SUJET de la THESE : Synthèse en phase solide sous hautes pressions de quelques composés du type grenat, et étude des sites de la terre rare et de la nature des liaisons suivant le site.

Soutenue le 10 Novembre 1971 devant la commission d'Examen

M. A. MICHEL.....Président

MM. R. COLLONGUES... }
J. LORIER..... } Examineurs
B. VODAR..... }



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41556014_0007

THÈSE

présentée à la

Faculté des Sciences d'Orsay

Université de Paris - Sud

pour obtenir

Le Grade de Docteur ès Sciences Physiques

par

Xavier OUDET

SUJET de la THÈSE : Synthèse en phase solide sous hautes pressions de quelques composés du type grenat, et étude des sites de la terre rare et de la nature des liaisons suivant le site.

Soutenue le 10 Novembre 1971 devant la commission d'Examen

M. A. MICHEL.....Président

MM. R. COLLONGUES... }
J. LORIER..... } Examineurs
B. VODAR..... }

THESE

présentée à la Faculté de Médecine de Paris

pour l'obtention du grade de Docteur en Médecine

par M. le Docteur en Médecine

Paul BOUTRY

La Faculté de Médecine de Paris a reçu le rapport de M. le Docteur en Médecine

Paul BOUTRY

Paul BOUTRY

Le rapport de M. le Docteur en Médecine Paul BOUTRY, présenté à la Faculté de Médecine de Paris, a été lu et discuté par la Faculté, qui a décidé de l'accepter et de le transmettre au Sénat de la Faculté de Médecine de Paris.

Le Sénat de la Faculté de Médecine de Paris a décidé de l'accepter et de le transmettre au Sénat de la Faculté de Médecine de Paris.

Le Sénat de la Faculté de Médecine de Paris a décidé de l'accepter et de le transmettre au Sénat de la Faculté de Médecine de Paris.

Le Sénat de la Faculté de Médecine de Paris a décidé de l'accepter et de le transmettre au Sénat de la Faculté de Médecine de Paris.



R e m e r c i e m e n t s

Ce travail a été effectué au Laboratoire des Terres Rares du Centre National de la Recherche Scientifique dirigé par Monsieur J. Loriaux et sous sa direction. Qu'il trouve ici l'expression de ma reconnaissance pour m'avoir confié ce sujet plein d'intérêt et permis de le mener à bien.

A Monsieur le Professeur Michel, qui m'a toujours écouté et conseillé et qui a bien voulu accepter de présider la Commission d'Examen de ma thèse, je tiens à exprimer tout particulièrement ma reconnaissance.

A Monsieur Caro, sous-directeur du Laboratoire des Terres Rares, qui m'a apporté son aide et montré son profond intérêt pour l'étude optique et cristallographique, j'exprime ici mes remerciements.

Je tiens également à remercier Monsieur Vodar, directeur du Laboratoire des Hautes Pressions et Monsieur le Professeur Collongues de s'être intéressés à ce travail de thèse en acceptant de participer à la Commission d'Examen.

Que tous ceux qui m'ont aidé dans ce travail, en particulier Monsieur M. Bouyges et Madame M. Chauchard pour leur contribution technique, trouvent ici l'expression de ma reconnaissance.

SYNTHESE EN PHASE SOLIDE SOUS HAUTES PRESSIONS DE QUELQUES COMPOSES DU TYPE GRENAT

et

ETUDE DES SITES DE LA TERRE RARE ET DE LA NATURE DE SES LIAISONS SUIVANT LE SITE

CHAPITRE I

Four pour l'étude de synthèse et de cristallisation.

CHAPITRE II

Essais de synthèse en phase solide sous hautes pressions de quelques composés du type grenat.

CHAPITRE III

Etude du spectre de fluorescence de l'Europium, du Terbium et du Samarium dans les grenats $\text{Ca}_3 \text{Y}_2 \text{Ge}_3 \text{O}_{12}$ et $\text{Y}_{3+x} \text{Ga}_{5-x} \text{O}_{12}$, montrant l'environnement octaédrique de l'ion Tr dans les grenats $\text{Ca}_3 \text{Tr}_2 \text{Ge}_3 \text{O}_{12}$.

CHAPITRE IV

La structure grenat et la nature des liaisons des différents ions.

P L A N

Page

<u>INTRODUCTION</u>	5
 <u>CHAPITRE I</u> - FOUR POUR L'ETUDE DE SYNTHESSES ET DE CRISTALLISATIONS SOUS HAUTES PRESSIONS	
I.1 - L'INSTALLATION GENERALE	7
1-a - L'installation haute pression	11
1-b - L'installation électrique	15
1-c - La régulation des températures et leurs mesures	19
I.2 - LE FOUR	23
2-a - Le four classique, ses difficultés et ses limites.....	23
2-b - Le four projeté, ses avantages	30
2-c - Description et montage du four projeté	33
2-d - Les amenées de courants sur les pièces en alumine projetée	44
CONCLUSION	45
RECAPITULATION DES LEGENDES DES FIGURES	47
 <u>CHAPITRE II</u> - ESSAIS DE SYNTHÈSE EN PHASE SOLIDE, SOUS HAUTES PRESSIONS, DE QUELQUES COMPOSÉS DU TYPE GRENAT	
II.1 - METHODE EXPERIMENTALE	49
II.2 - LES ESSAIS DE SYNTHÈSE DU COMPOSÉ $Tl_3 Fe_5 O_{12}$	52
a. La diffusion de l'hydrogène à travers les capsules métalliques	53
b. Les essais de synthèse du composé $Tl_3 Fe_5 O_{12}$	55
c. Remarque sur la synthèse hydrothermale du grenat $Y_3 Fe_5 O_{12}$	56
II.3 - SYNTHÈSE DES GERMANATES GRENATS DU TYPE $Ca_3 Tr_2 Ge_3 O_{12}$	57
a. Préparation	57
b. Analyse par rayons X	59

II.4 - SYNTHESE DES GALLATES GRENATS	66
II.4.1. Préparation	66
II.4.2. L'analyse aux Rayons X	68
a. Les grenats $\text{Tr}_3 \text{Ga}_5 \text{O}_{12}$	68
b. Le système $(3+x) \text{Y}_2 \text{O}_3$ $(5-x) \text{Ga}_2 \text{O}_3$	68
c. Le système $(3+x) \text{Er}_2 \text{O}_3$ $(5-x) \text{Ga}_2 \text{O}_3$	71
II.5 - CONCLUSION	73
<u>CHAPITRE III</u> - ETUDES DES SPECTRES DE FLUORESCENCE DE L'EUROPIUM, DU TERBIUM ET DU SAMARIUM DANS LES GRENATS $\text{Ca}_3 \text{Y}_2 \text{Ge}_3 \text{O}_{12}$ et $\text{Y}_{3+x} \text{Ga}_{5-x} \text{O}_{12}$, MONTRANT L'ENVIRONNEMENT OCTAEDRIQUE DE L'ION Tr DANS LES GRENATS $\text{Ca}_3 \text{Tr}_2 \text{Ge}_3 \text{O}_{12}$	
III.1 - CONDITIONS EXPERIMENTALES	74
III.2 - METHODE EXPERIMENTALE	75
III.3 - ETUDES DE LA FLUORESCENCE DES GRENATS $\text{Ca}_3 \text{Y}_{2-x} \text{Eu}_x \text{Ge}_3 \text{O}_{12}$	76
III.4 - DETERMINATION DU SITE DE L'ION Tr DANS LES GRENATS $\text{Ca}_3 \text{Tr}_2 \text{Ge}_3 \text{O}_{12}$ PAR COMPARAISON DES SPECTRES DE FLUORESCENCE DE L'EUROPIUM DANS LES GRENATS $\text{Ca}_3 \text{Y}_2 \text{Ge}_3 \text{O}_{12}$ et $\text{Y}_3 \text{Ga}_5 \text{O}_{12}$	81
III.5 - Etudes du SPECTRE DE FLUORESCENCE DE L'EUROPIUM DANS LES GRENATS $\text{Y}_{3+x} \text{Ga}_{5-x} \text{O}_{12}$	84
III.6 - ETUDES DES SPECTRES DE FLUORESCENCE DES IONS Tb et Sm DANS LES GRENATS $\text{Ca}_3 \text{Y}_2 \text{Ge}_3 \text{O}_{12}$ et $\text{Y}_3 \text{Ga}_5 \text{O}_{12}$ et REMARQUE SUR LE PROFIL DES RAIES DE CES SPECTRES ET DE CEUX DE L'EUROPIUM	85
III.7 - CONCLUSION	90

CHAPITRE IV - LA STRUCTURE GRENATS ET LA NATURE DES LIAISONS DES DIFFERENTS IONS.

IV.1 - LA STRUCTURE GRENAT	94
a. La représentation hexagonale	94
b. L'analyse descriptive	97
IV.2 - LES LIAISONS DES DIFFERENTS IONS DANS LES GRENATS	
$\text{Tr}_{3+x} \text{Ga}_{5-x} \text{O}_{12}$ et $\text{Ca}_3 \text{Tr}_2 \text{Ge}_3 \text{O}_{12}$	103
a. La symétrie et la structure du lanthane métallique...	103
b. Sur le caractère covalent et ionique des liaisons des différents ions des grenats du type $\text{Tr}_{3+x} \text{Ga}_{5-x} \text{O}_{12}$ et $\text{Ca}_3 \text{Tr}_2 \text{Ge}_3 \text{O}_{12}$	109
<u>CONCLUSION</u> -	113
<u>ANNEXE</u> -	114
<u>BIBLIOGRAPHIE</u> -	121

INTRODUCTION

La diversité des silicates du groupe des grenats est connue par les minéralogistes depuis longtemps. Depuis 1956, avec la découverte par Bertaut et Forrat des grenats magnétiques du Type $Y_3 Fe_5 O_{12}$, les recherches sur les composés cristallisant avec cette structure ont montré la très grande richesse des grenats pour le chimiste minéral. Une proportion importante des métaux des éléments des terres rares entre dans le site dodécaédrique de quelques grenats. Ceci permet de vérifier la loi de variation linéaire du paramètre avec le rayon de l'ion. Cette loi très utile, qui permet de classer et comprendre un grand nombre de structures cristallines simples, permet de penser que, pour une même valence totale et un même rayon d'ion, deux éléments sont susceptibles de s'interchanger comme c'est le cas entre ions voisins des Terres Rares.

C'est cette première idée qui a conduit à chercher à synthétiser le grenat qui répondrait à la formule $Tl_3 Fe_5 O_{12}$, le Thallium ayant sensiblement le même rayon d'ion que l'Yttrium.

Les difficultés de synthèse dues à la vaporisation et à la décomposition de $Tl_2 O_3$ nous a conduit à construire le four hautes pression décrit dans le Chapitre I pour effectuer les essais de synthèse dans de petites capsules d'or ou de platine, fermées par soudure. L'expérience montre que ce corps hypothétique n'existe pas et, par là, montre la limite de la notion de rayon d'ion, limite déjà connue par ailleurs, par exemple dans la compréhension de la transformation allotropique des halogénures alcalins $Cl Na \rightleftharpoons Cl Cs$.

Si l'on écrit la formule générale des grenats $A_3 B_2 C_3 O_{12}$, A désignant les métaux occupant le site dodécaédrique, B les métaux occupant le site octaédrique et C les métaux occupant le site tétraédrique, un des faits remarquables de cette structure est que la proportion des divers occupants de chaque site est la même que celle des divers éléments métalliques à l'état d'oxyde conduisant à la synthèse d'un grand nombre de grenats. Comme, par exemple $3CaO + Al_2 O_3 + 3SiO_2$ conduisant au grossulaire $Ca_3 Al_2 Si_3 O_{12}$. Ce fait, par suite, laisse à penser que la règle des proportions définies trouve là une certaine interprétation en ce sens que les divers sites cristallographiques correspondent aux divers éléments dans les mêmes proportions. Si l'on considère alors le grenat $Ca_3 Y_2 Ge_3 O_{12}$, les proportions stochiométriques et la taille des ions permettent de placer l'Yttrium dans le site octaédrique. C'est cette deuxième idée qui a conduit à la synthèse des grenats $Ca_3 Y_2 Ge_3 O_{12}$ et $Y_3 Ga_5 O_{12}$ et à l'étude des propriétés de fluorescence de l'Europium, du Samarium et du Terbium à l'état de dopant dans ces deux grenats. De plus, les gallates grenats pouvant exister avec la stochiométrie $Ln_{3+x} Ga_{5-x} O_{12}$, Ln étant une terre rare y compris Y et Sc, la synthèse de ces grenats et les propriétés de fluorescence de l'Europium dans ces grenats ont également été étudiées.

L'étude optique montrera qu'effectivement, dans les germanates grenats, les ions terres rares occupent le site octaédrique tandis que dans les gallates grenats, ils occupent le site dodécaédrique. Aussi, dans le dernier chapitre, après une description détaillée de la structure grenat, nous essaierons de donner une interprétation de cette possibilité qu'a un même élément d'occuper deux sites distincts d'une même structure soit dans des composés différents, soit dans un même composé.

CHAPITRE 1

FOUR POUR L'ETUDE DE SYNTHESES ET DE CRISTALLISATIONS SOUS HAUTES PRESSIONS

Dans un premier travail (1) nous avons présenté une installation haute pression avec four interne permettant des traitements thermiques, dans des capsules scellées, à 1000° C et 2000 bars.

Le type de four alors utilisé présentait de nombreux inconvénients qu'il a été possible de supprimer en développant une nouvelle technique de four que nous exposerons dans la deuxième partie de ce chapitre. La première partie décrit l'installation générale et fait ressortir les diverses difficultés techniques de la mise en oeuvre d'une telle installation, dont on trouve des échos dans les divers travaux sur le chauffage interne sous pression (réf. 2 à 6).

I-1.- L'INSTALLATION GENERALE

Les photographies des figures 1 et 2 donnent une idée du volume de l'installation. Le schéma de la figure 3 donne une représentation de l'installation générale dont nous distinguerons les parties suivantes :

1°. la partie haute pression comprenant :

la chambre avec ses deux bouchons et son verin, le compresseur, les manomètres, les bouteilles d'Argon, la robinetterie haute pression et les canalisations.

2°. la distribution de la puissance électrique et le circuit de sécurité.

3°. la régulation des températures et leur mesure.

4°. le four qui fera l'objet de la deuxième partie.



Fig. 1



Fig: 2

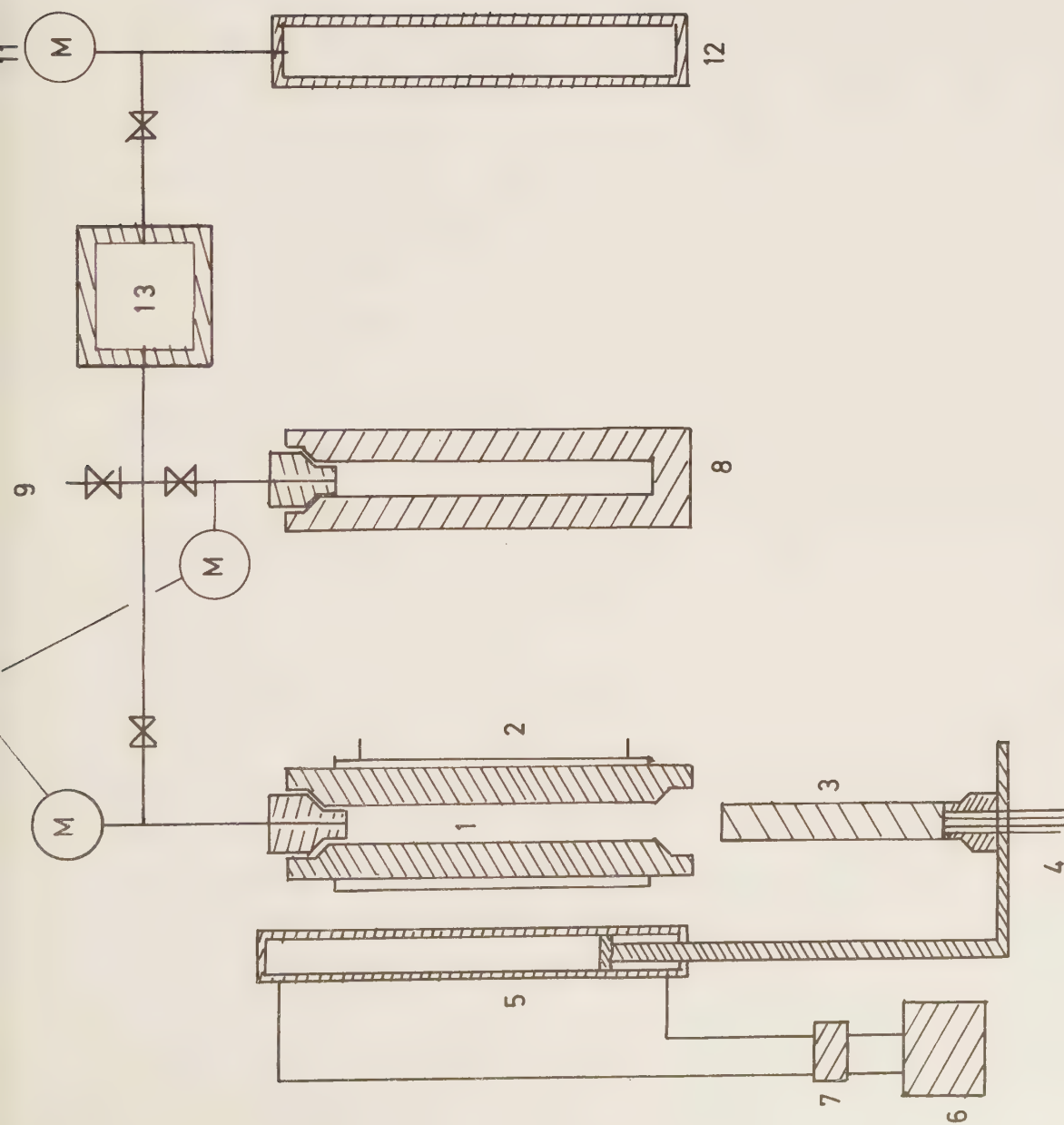


Fig: 3 schéma générale de l'installation

I.1.a.- L'INSTALLATION HAUTE PRESSION

La chambre.

La chambre est un tube cylindrique d'une hauteur de 218 mm en acier spécial (S19 J, traité à 120 kg/cm²) dont le schéma figure 4 donne une idée des encombrements. Le diamètre intérieur utile est de 50 mm pour un diamètre extérieur de 170 mm. La hauteur utile est de 600 mm environ, soit les 2/5 de la hauteur totale du tube.

Le tube est disposé verticalement, pour que les isothermes, aux précisions de la réalisation du four près, aient un axe de symétrie.

Les bouchons sont du type auto-serrant. Le bouchon inférieur, sur lequel est monté le four, est représenté figure 5. On peut distinguer deux parties dans ce type de bouchon : la première qui comprend les pièces 1 et 3 avec le joint et le contre-joint en 2, assure l'étanchéité ; elle est maintenue en place par la deuxième partie composée uniquement de la pièce 4.

Le joint actuellement utilisé est composé d'une rondelle de caoutchouc prise entre deux rondelles de teflon et d'un contre-joint en cuivre. Le joint en caoutchouc permet l'étanchéité aux basses pressions et supprime l'opération de pré-serrage si l'on n'effectue pas le vide avant la montée en pression. Le pré-serrage nécessaire en cas de purge par le vide ou lorsque l'étanchéité est réalisée par un joint teflon uniquement, est obtenu en tirant les pièces 1 et 3 contre la pièce 4 à l'aide du tube cylindrique 8 vissé sur 1 ; ce tube reçoit à sa partie inférieure un écrou de pré-serrage (7) qui se bloque contre un roulement à bille (6).

L'écrou de pré-serrage permet également l'extraction du four qui reste bloqué par les joints après chaque montée en pression. A cette fin, les pièces 7 et 4 sont dévissées en partie puis les pièces 1, 2 et 3 sont tirées en revissant uniquement 7.

Les passages de courant pour la puissance électrique et les mesures de températures sont constitués par des cônes métalliques venant se loger dans les cavités

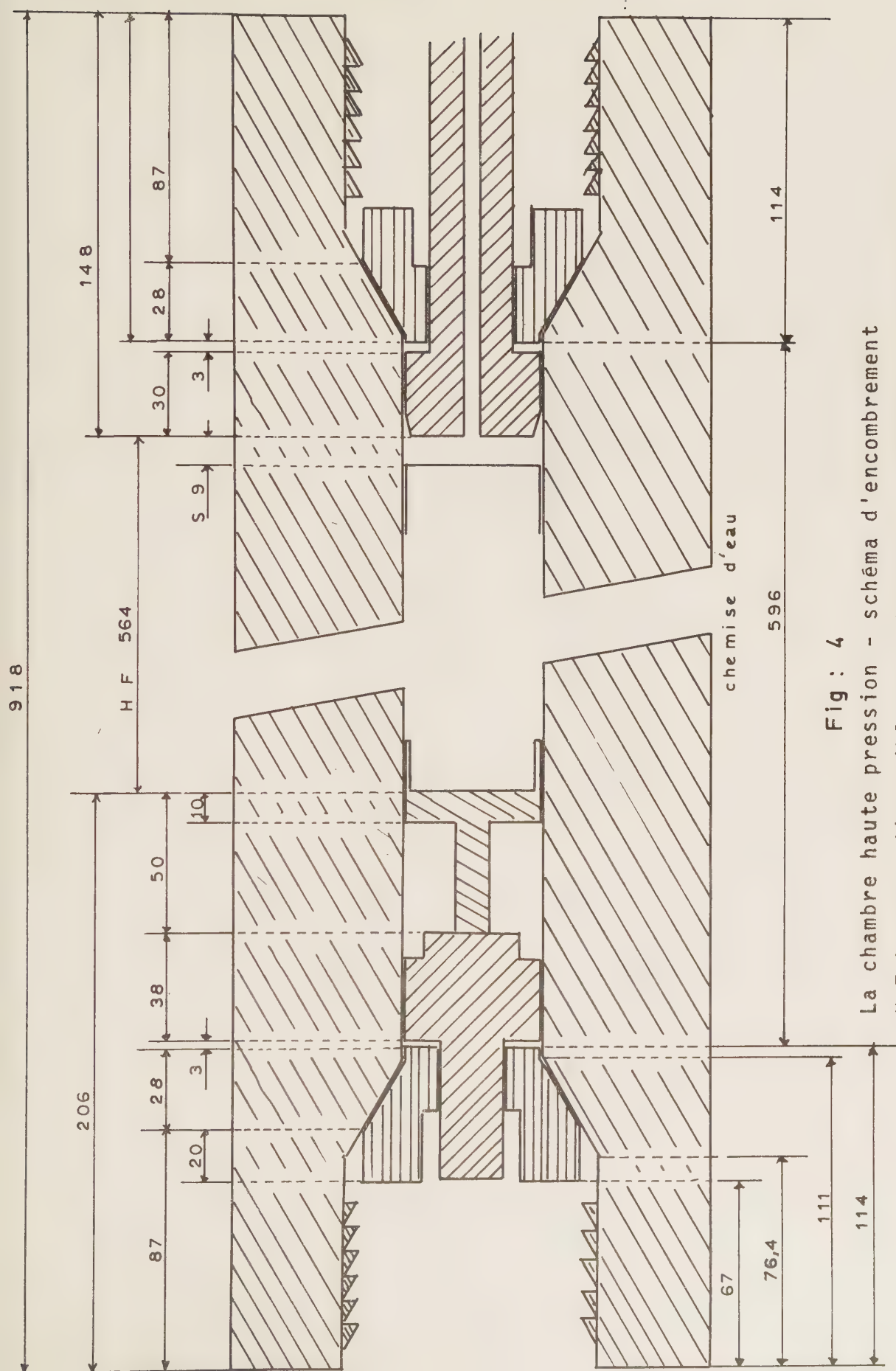


Fig : 4

La chambre haute pression - schéma d'encombrement
H.F hauteur disponible pour le four - s hauteur de sécurité

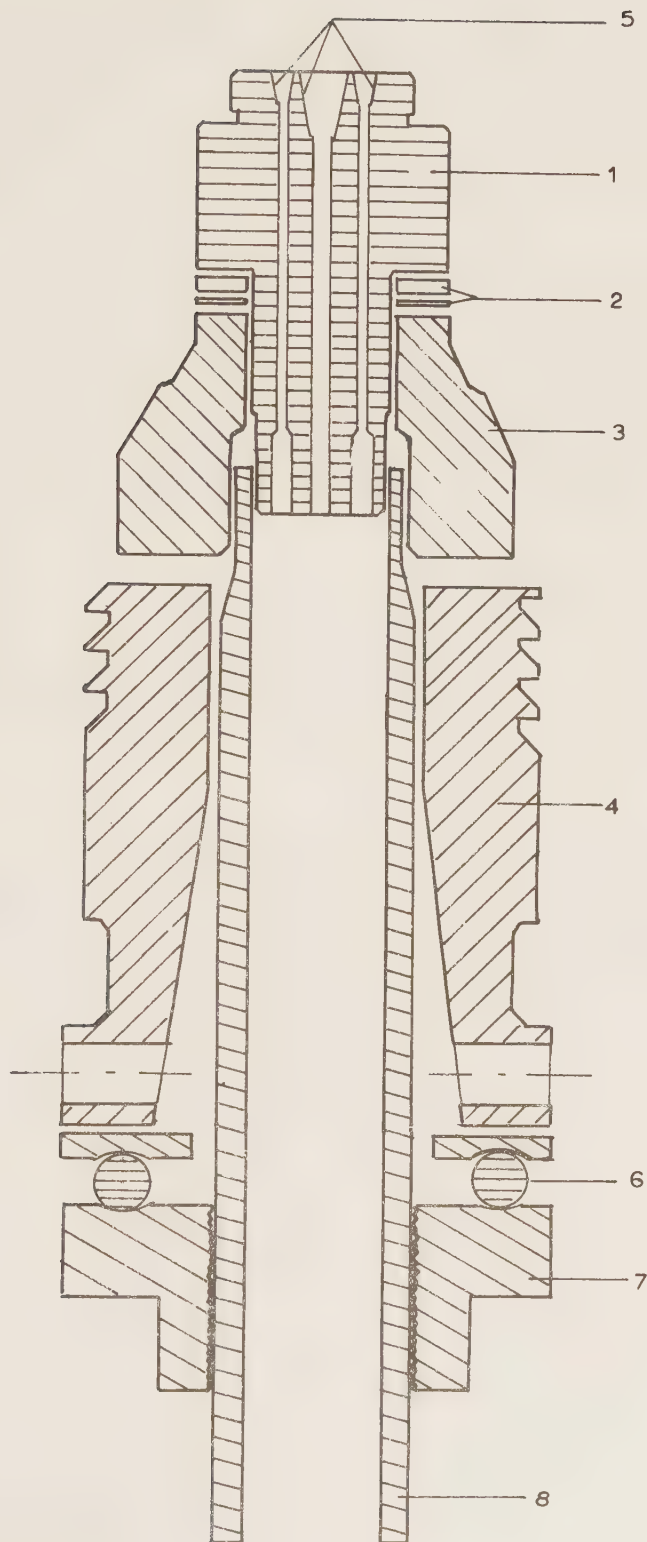


Fig: 5
Le bouchon inferieur

échelle 1/2

fenêlles⁽⁵⁾ de la pièce 1. L'étan chéité et l'isolament électrique sont obtenus par des joints coniques en araldite placés entre la partie mâle et fenelle du dispositif. Lors du montage, il est conseillé de mettre un peu de graisse, du type graisse silicone pour vide, très visqueuse. Cette précaution évite toute fuite avant la mise en forme du joint d'araldite.

Le bouchon, une fois le four monté dessus, vient reposer sur une pièce mobile entraînée par un verin, figure 3, qui sert à introduire le tout dans la chambre. L'utilisation d'un vérin est rendue nécessaire par le poids des pièces à manipuler, leur fragilité pour l'enveloppement extérieur du four et la force nécessaire pour introduire le bouchon monté avec son joint qui porte sur la paroi, avant la mise en pression.

Le refroidissement des parois de l'enceinte haute pression, indispensable dans cette technique de chauffage interne, est obtenu par circulation d'eau dans une enveloppe extérieure munie d'un orifice définissant un trajet hélicoïdal, autour de la chambre.

Le compresseur : nous avons utilisé deux types de compresseur au cours de nos travaux. Le premier type est appelé compresseur thermique. Dans une enceinte en acier inoxydable assez semblable à l'enceinte haute pression proprement dite, on liquéfie de l'argon à 200 bars, en portant le compresseur à la température de l'azote liquide. Une fois le compresseur plein d'argon liquide, celui-ci est réchauffé jusqu'à la température ambiante, ce qui permet d'obtenir facilement des pressions de 2000 bars et même plus si besoin est. Cette technique toutefois, si elle est d'une mise de fond initiale moins élevée, est à l'usage assez peu pratique. Il faut en effet une matinée environ pour remplir le compresseur d'argon liquide et 18 heures ensuite pour le retour à la température ambiante. De plus, il faut, en gros, 120 litres d'azote liquide à chaque montée en pression, ce qui à la longue devient très onéreux. Le seul avantage indiscutable de ce type de compresseur est de disposer d'un gaz pur, sans trace d'huile. Toutefois, la technique du chauffage interne introduit d'autres inconvénients qui rendent cet avantage minime.

Aussi nous avons remplacé ce compresseur par un compresseur dit "mécanique" de la Maison AMINCO, qui permet, à partir d'une pression initiale de 200 bars, d'obtenir une pression de 2000 bars en 2 heures environ, ce qui donne beaucoup de souplesse à l'installation, par rapport au compresseur thermique, tout en étant plus économique.

La mesure des pressions est obtenue à l'aide d'un manomètre, type Bourdon de 300 mm de diamètre 0 - 3000 bars. La fidélité des mesures a été déterminée uniquement par étude de la variation du zéro après chaque mise en pression. Après une faible évolution lors des premières mesures, le manomètre s'est avéré très stable.

Pour la tuyauterie et la robinetterie, nous avons utilisé le matériel de la Maison AMINCO.

I-I-b - L'INSTALLATION ELECTRIQUE

L'installation électrique est schématisée sur la figure 6.

Cette installation est destinée à alimenter les deux résistances dont est composé le four.

Aussi, le circuit de puissance est-il double.

La puissance est fournie par une alimentation stabilisée (Al St) de 5 KVA en 220 volts; elle est branchée en parallèle aux bornes de deux auto-transformateurs ou variacs V_1 et V_2 qui permettent de régler le rapport des puissances fournies aux résistances R_1 et R_2 .

Deux rhéostats Rh_1 et Rh_2 de 1Ω et 2Ω permettent le réglage fin de ce rapport en diminuant la puissance soit sur le four du bas, soit sur le four du haut, ce qui est nécessaire pour les corrections fines du gradient de température verticale.

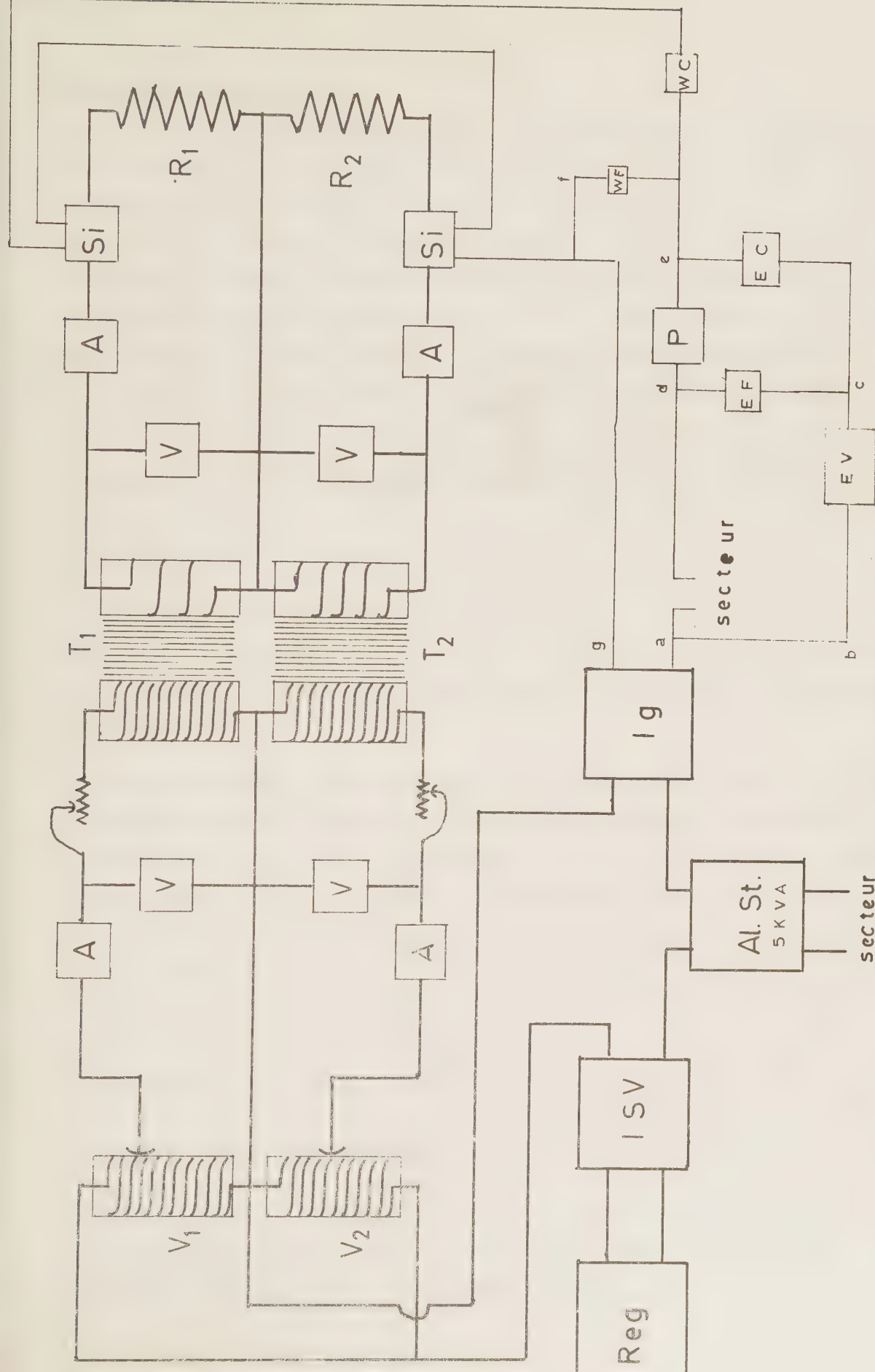


Figure 6
Schéma de l'installation électrique

L'alimentation basse tension

L'on sait que, plus la tension maximum entre deux spires d'une résistance est faible, plus le risque de court-circuit à travers le ciment est faible. Aussi, dans la mesure du possible, a-t-on avantage à alimenter un four en basse tension et forte intensité. Dans les fours classiques couramment utilisés en laboratoire, on dispose en général de suffisamment de place pour que l'écartement entre spires soit grand et les risques de court-circuit négligeables aux tensions de 110 v ou 220 v. Dans le cas du chauffage sous pression, le volume disponible ne laisse pas cette possibilité et il est souhaitable de travailler à basse tension ; ce sont ces considérations qui nous ont conduit à introduire les transformateurs T_1 et T_2 .

Les rapports T_1 et T_2 de la tension d'entrée à la tension de sortie, ou rapports de transformation des deux transformateurs, sont imposés par une difficulté technique supplémentaire car les passages de courant à travers les bouchons inférieurs (fig.5) ont un diamètre qui ne peut pas être aussi gros qu'on le désire, et admettre par suite une intensité maximum relativement faible. En effet, s'il n'y avait que les passages de courant à aménager dans les bouchons, on pourrait disposer de très grosses intensités, mais il faut disposer également de passages pour thermo-couple ou autres mesures éventuelles.

Le choix des passages a été déterminé par la nécessité de disposer de 6 petits passages pour thermo-couple et 2 gros pour la puissance électrique, en effectuant le retour par la masse de l'enceinte. Dans ces conditions, l'intensité maximum par passage pour la puissance est de 40 A. Les rapports de transformation des deux transformateurs sont alors imposés par deux conditions :

- 1°) de dissiper sur la résistance R_1 une puissance double de celle dissipée sur la résistance R_2 lorsque les deux fours fonctionnent simultanément au maximum de puissance, ce qui conduit à la relation $\frac{R_1 I_1^2}{R_2 I_2^2} = \frac{R_1}{R_2} = 2$
- 2°) de dissiper la puissance totale de l'ordre de 5 Kw ce qui conduit à la relation $R_1 I_1^2 + R_2 I_2^2 = 5 \text{ KVA}$. (Ces deux conditions nous avaient été suggérées par les données des travaux antérieurs, réf. 2 à 7, que nous connaissions à l'époque de la mise en oeuvre 1965 - 1966).

Pour le contrôle des intensités et des puissances, l'installation est montée en permanence avec deux ampèremètres et deux voltmètres sur le circuit secondaire 40 A. De plus, deux inverseurs bipolaires : un sur le circuit primaire,

un sur le circuit secondaire, permettent d'introduire à volonté un voltmètre, un ampèremètre et un wattmètre de haute précision, sur l'alimentation des deux résistances, soit en amont, soit en aval de T_1 et T_2 .

Dans le système de régulation qui sera décrit ci-dessous, seule la puissance totale est régulée, ce qui s'avère amplement suffisant. Ceci est indiqué sur le schéma par la position du système de régulation "REG" qui commande l'immédiate à saturation variable ISV et qui fonctionne comme une valve de puissance.

Le circuit de sécurité

Enfin, pour prévenir les risques d'accidents, tant corporels que matériels, l'installation comporte un système de sécurité qui coupe l'interrupteur Ig en cas de danger.

Le premier risque ainsi paré est celui d'empêcher le fonctionnement du four si le refroidissement n'est pas branché ou la pression d'eau insuffisante. Ceci est obtenu par un Pressiostat P qui coupe Ig en cas de baisse trop importante de la pression ou si l'eau n'est pas branchée. Ce système a l'avantage supplémentaire d'éviter les inondations en cas de fuite sur le circuit d'eau, car il coupe simultanément l'arrivée d'eau grâce à une électro-vanne couplée au Pressiostat.

Le deuxième risque est celui d'une intensité trop forte, provoquée soit par une fausse manœuvre, soit par un court-circuit. Aussi le circuit de sécurité comprend-il, en plus du Pressiostat, deux disjoncteurs Si, un par circuit de puissance pour chaque résistance.

La mise en route nécessite par suite deux court-circuits : un pour ouvrir l'électro-vanne, un pour commander l'interrupteur général, et deux coupe-circuits pour les opérations inverses.

En appuyant sur le bouton-poussoir E_T , on ferme temporairement le circuit a, b, c, d, qui met en tension l'électrovanne, ce qui commande l'arrivée d'eau,

par suite le Pressiostat ferme le circuit d, e, ce qui fait qu'une fois le bouton lâché, l'électro-vanne reste alimentée et par suite ouverte.

L'alimentation de Ij s'obtient de la même manière grâce au bouton W_T le montage décrit sur la figure 6 est tel que si le pressiostat n'est pas alimenté, le circuit d e f g est coupé par P et l'alimentation de Ij est impossible. En appuyant sur le bouton W_c qui est un coupe-circuit temporaire, on ferme l'électrovanne ce qui ouvre le circuit d, e par l'intermédiaire de P et la puissance est coupée, Ij n'étant plus alimenté. Quant au bouton W_c qui est également un coupe-circuit temporaire, il permet de couper uniquement la puissance.

I-1-c - LA REGULATION DES TEMPERATURES ET LEURS MESURES

La figure 7 donne le schéma d'installation de la chaîne de régulation de température et de leurs mesures.

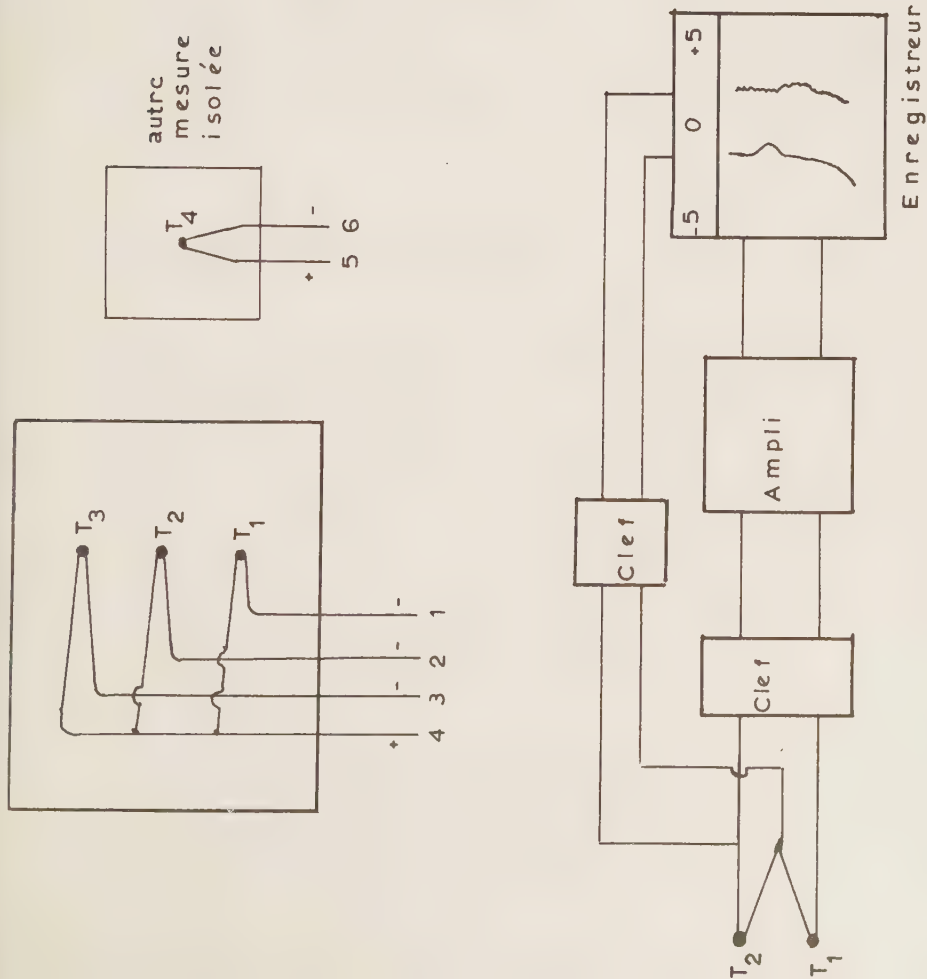
A. La régulation des températures

Le principe de régulation est d'opposer à la tension d'un thermo-couple choisi, une tension constante donnée par l'émetteur de consigne. Afin de pouvoir programmer les montées ou les descentes en température, à cet émetteur de consigne fixe est associé un émetteur variable ou programmeur.

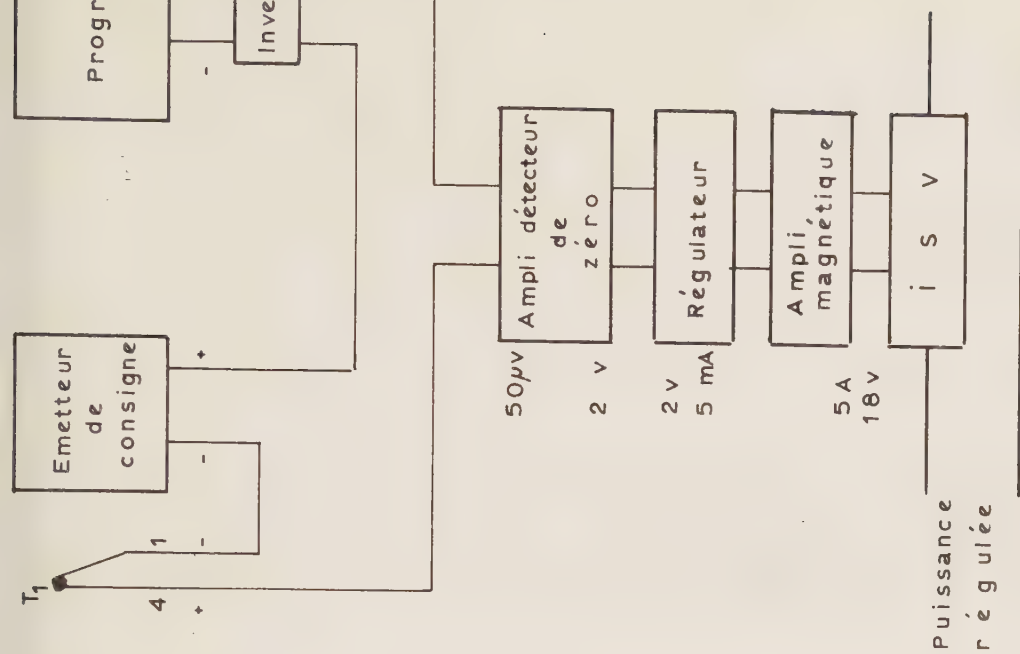
Ce programmeur est à came, une clé de téléphone à trois positions et 12 branchements permet d'inverser la tension donnée par le programme (les 12 positions de branchement ne sont pas nécessaires mais ces clés sont utilisées pour la qualité de l'isolement entre chaque position et la qualité des contacts électriques).

Le signal détecté aux bornes du thermo-couple et de l'émetteur de consigne et éventuellement du programme, est envoyé sur un amplificateur qui fonctionne comme détecteur de zéro. Le signal de sortie de l'ampli de zéro est ensuite envoyé sur le régulateur proprement dit ou (C A T). Ce régulateur possède trois

Cellule expérimentale



Mesures



Régulation

Fig: 7 - Schéma de montage de la mesure et de la régulation des températures.

types d'action :

- une action proportionnelle au signal d'entrée,
- une action qui règle la durée de l'action proportionnelle, ce qui permet d'envoyer un signal de correction qui ~~change~~ change graduellement à intervalle de temps constant mais choisi,
- une action proportionnelle à la vitesse de variation du signal d'entrée.

Le signal du régulateur est ensuite envoyé sur un ampli magnétique qui permet grâce à un rapport 1000 de sortir une intensité maximale de 5 ampères pour une tension de 18 volts nécessaire pour alimenter le circuit secondaire de l'impédance à saturation variable qui commande la puissance d'alimentation du four.

Le fait d'utiliser la masse de la chambre haute pression comme retour de courant impose d'isoler complètement le circuit de régulation et de mesure des températures de l'installation haute pression. A cette fin, le châssis de montage visible sur la figure 2 est entièrement isolé des manomètres et des robinets par des rondelles de plastique montées sur les bouchons de serrage. L'isolement ainsi obtenu est de $50 \text{ M}\Omega$.

B. La mesure des températures

Les températures sont en général mesurées en 4 points (figure 7). Trois points dans la cellule expérimentale à trois hauteurs différentes afin de connaître la température et le gradient vertical dans la zone expérimentale. Pour ces trois mesures nous n'utilisons que quatre passages de thermocouple du bouchon inférieur. Les deux derniers passages nous permettent de faire une mesure en un autre point, en général tout près du bouchon inférieur pour contrôler l'isolement électrique de la masse de l'appareil qui sert de retour de puissance pour les deux résistances du four.

T_1 sert de thermocouple de régulation; entre T_1 et T_2 sont effectuées les mesures différentielles qui permettent soit l'étalonnage soit le contrôle de la stabilité thermique et du gradient.

La tension électrique correspondant à l'écart $\Delta T = T_2 - T_1$ est envoyé sur un micro amplificateur.

Le signal de sortie de cet amplificateur est alors envoyé sur une des voies d'un enregistreur à deux voies, la deuxième voie étant raccordée à T_2

Deux clés de téléphone identiques à celle utilisée pour inverser le programmeur permettent de raccorder temporairement T_1 et T_2 à un tableau de mesures, tout en court-circuitant l'entrée de l'ampli et l'entrée de T_2 sur l'enregistreur. Ceci afin d'effectuer les mesures d'isolement ou bien les mesures de températures précises.

I-2 - LE FOUR

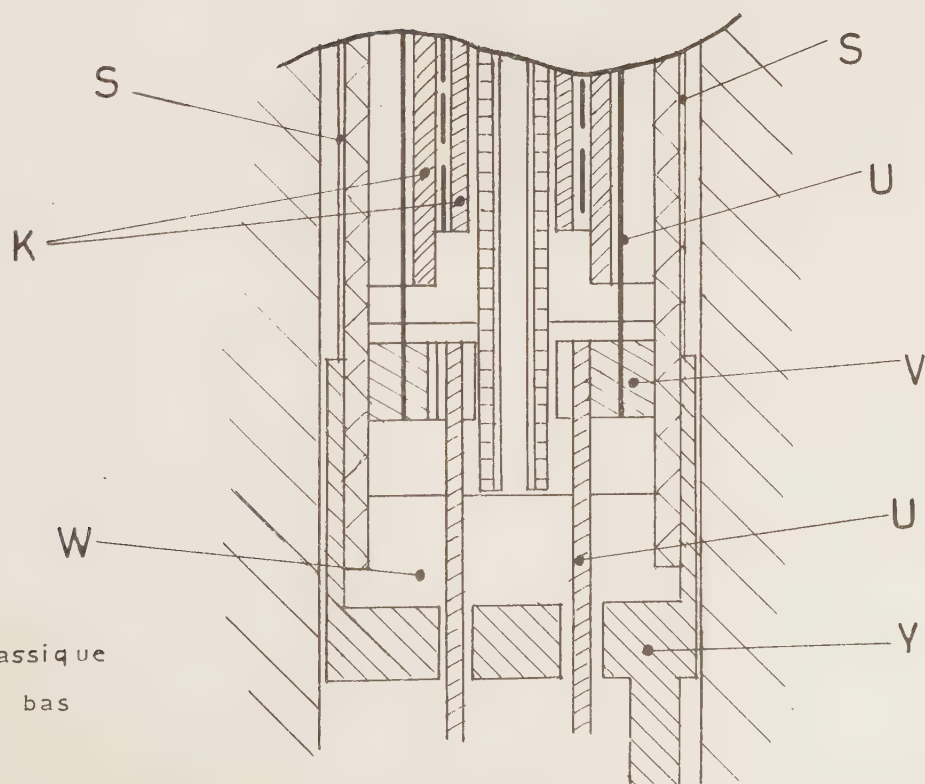
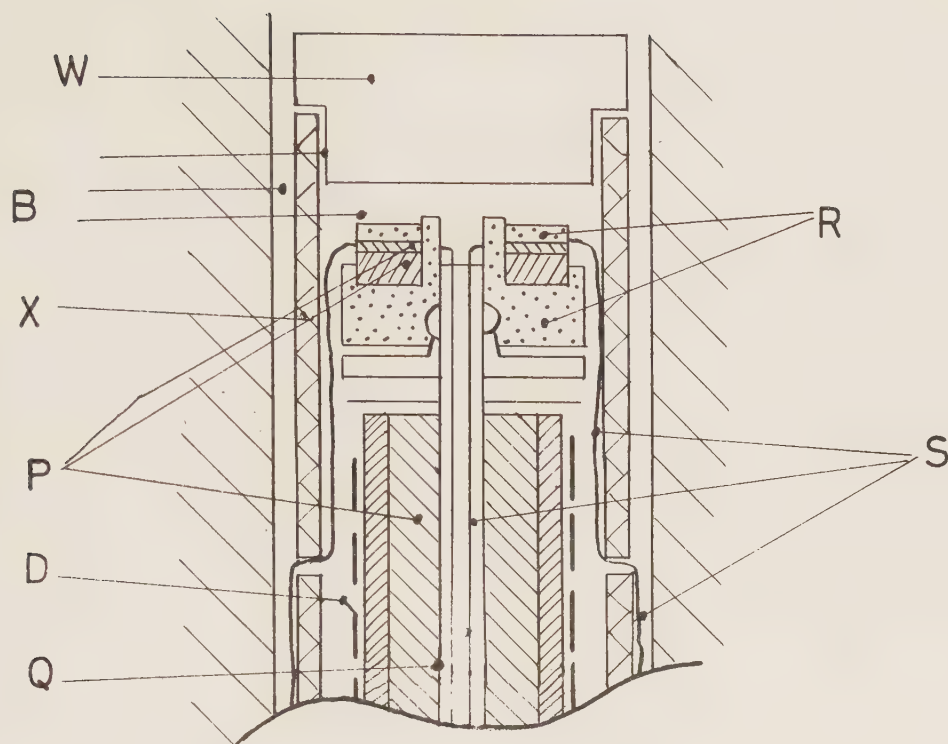
Au début de la mise en oeuvre de l'installation qui vient d'être décrite, nous avons fait fonctionner cette installation avec un four que nous appellerons "classique". Ce four classique a fait l'objet d'une publication (1) et nous rappellerons seulement brièvement ses caractéristiques pour mettre en valeur les avantages d'un nouveau type de four que nous dénommerons projeté et dont nous voulons donner ici les caractéristiques et les performances actuellement atteintes.

I-2.a. LE FOUR CLASSIQUE, SES DIFFICULTES ET SES LIMITES

L'on sait que les difficultés dans la mise au point d'un four fonctionnant dans une atmosphère dense à des pressions comprises entre 500 bars et 2000 bars pour notre installation, viennent d'une part du faible diamètre dans lequel il faut loger le four - 50 mm dans l'installation décrite ici - (ceci du fait du prix de revient des enceintes haute pression, le rapport entre le diamètre extérieur et intérieur étant de l'ordre de 3,2) et d'autre part de la densité du gaz jusqu'à 500 à 1000 fois plus dense qu'à la pression atmosphérique pour les mêmes températures.

La densité élevée du gaz entraîne des pertes calorifiques par convection très importantes et un gradient vertical de température malgré les calorifugeages très soignés.

Ces deux aspects principaux du chauffage interne sous pression, nécessitent d'une part de dissiper une forte puissance, d'autre part, le four étant vertical, de le construire en deux parties: un "four haut" et un "four bas" logé à l'intérieur du four haut de telle sorte qu'il soit possible d'ajuster la puissance dissipée sur chacun des fours et de contrôler ainsi le gradient vertical dans la zone expérimentale. Figures 8 et 9.



g: 8
four classique
aut et bas

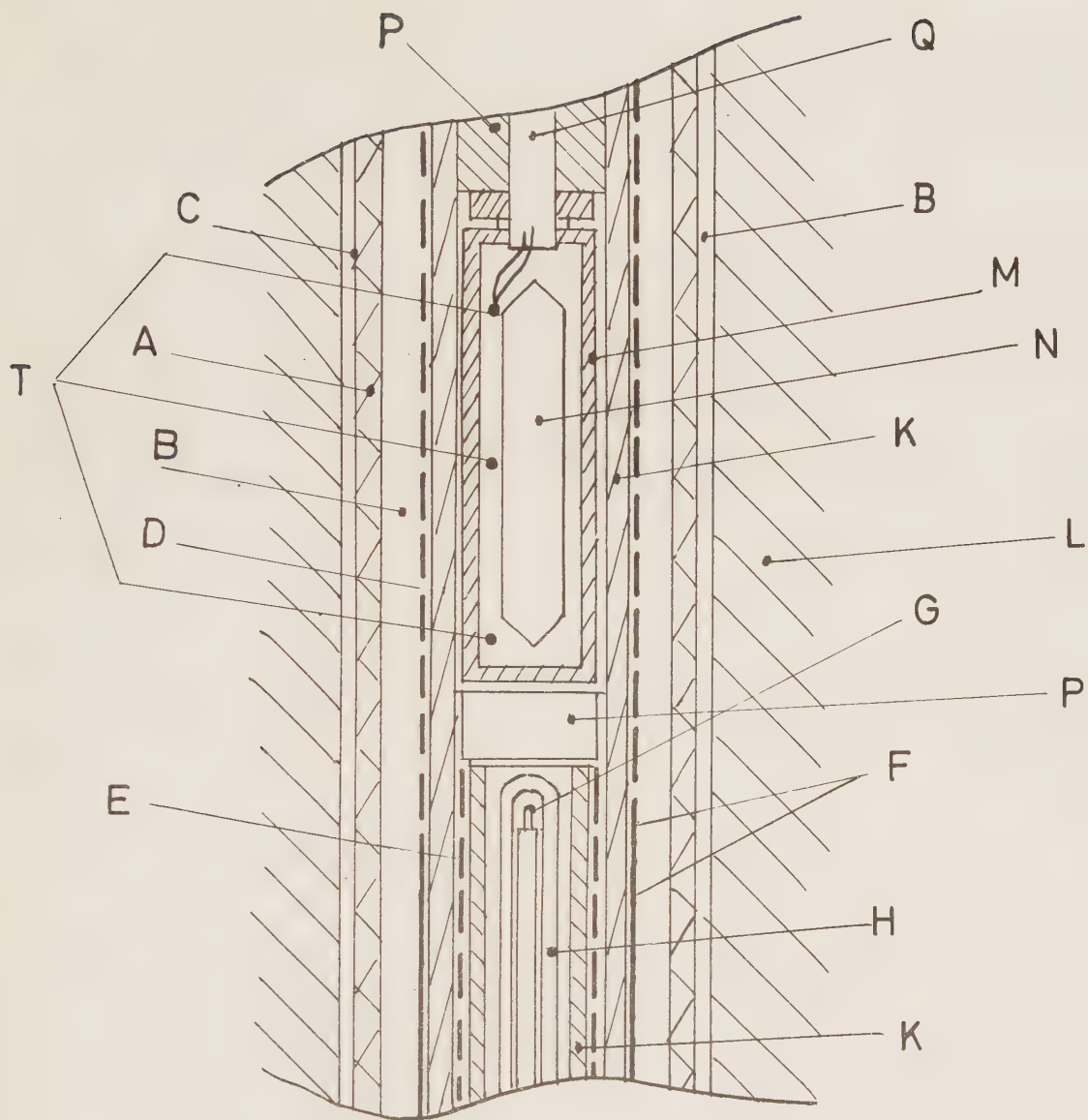


Fig: 9 Le four classique
partie médiane

De cette façon, l'on peut considérer un tel four comme un four-cheninée, le gaz pénètre par la partie inférieure, se réchauffe sur le four bas, est maintenu à une température constante grâce au four haut, puis ressort par le haut et se refroidit sur la paroi de l'enceinte.

Malgré les difficultés que représente la réalisation d'un tel four, nous avons pu avec ce premier type, obtenir des températures de l'ordre de 1000°C à des pressions de l'ordre de 1200 à 1500 bars avec des résistances en ruban de Kantal bobiné en double spirale et isolé par du ciment.

Dans ces conditions, la puissance dissipée est de 1800 à 2000 w.; celle dissipée par le four inférieur étant supérieure de 40 % à celle dissipée par le four haut.

Si un tel four permet donc des expériences haute pression à une température de l'ordre de 1000°C on est dans ces conditions aux limites d'utilisation du four.

Ces limites viennent des différents facteurs suivants :

1°. la puissance est limitée par l'intensité maximale admissible de 40 Ampères (§ I-2) rapidement atteinte par le petit four inférieur.

Si l'on cherche à augmenter la résistance, il faut changer de gamme de fabrication, l'épaisseur de la résistance étant plus faible, la dissipation par unité de surface devient trop grande et la résistance se détériore entraînant des points chauds qui fondent la résistance ou des courts-circuits entre spires.

2°. Les résistances rubans sont bobinées sur des tubes d'alumine fritté suffisamment épais pour présenter la résistance mécanique nécessaire. Pour le four haut, le tube avait pour diamètres 20-25^{mm}, ce qui donne un très mauvais rendement thermique et explique en partie l'importance de la puissance dissipée par le four bas intérieur.

Pour le four bas, la dissipation ayant lieu à l'intérieur du tube four haut, le rendement est indépendant de la céramique sur laquelle il est bobiné.

3° On constate un vieillissement plus ou moins rapide du four. Ainsi un four qui avait donné les performances rappelées ci-dessus, au bout de 200 heures de chauffe consommait 2400 W pour 800° à 1400 bars.

Ce vieillissement s'explique par des dépôts d'oxydes conducteurs sur les ciments et les alumines qui deviennent conducteurs et permettent des courants de fuites entre spires.

Les dépôts d'oxyde conducteurs s'expliquent par la présence de traces d'eau retenue par absorption sur les pièces en alumine et sur les ciments et dont il est difficile de se débarrasser complètement. Les parties métalliques, grâce à l'eau, sont légèrement oxydées, et les oxydes résultant sont transportés par convection sur les ciments et les alumines, comme on peut le constater sur la photo d'un bouchon supérieur en alumine poreuse couvrant la partie haute, fig.10.

4° Les ciments sont fragiles et le four une fois monté ne doit pas être démonté ; tout démontage nécessite de refaire le ciment. Pour cette raison, la cellule est introduite par le haut et le système de raccordement des thermocouples rend difficile le calorifugeage de la partie supérieure.

De ce fait, les courants de convection sont très importants comme il est possible de s'en rendre compte sur la figure 10. La température élevée sur ce bouchon, malgré l'isolement par du feutre réfractaire, provoque des fissures et les courants de convections, des dépôts métalliques.

5° Les tubes d'alumine frittée utilisés dans ce type de four, d'une part ont une géométrie peu précise avec une tolérance de 4 %, les diamètres catalogués par le fabricant, de 25 mm extérieur et 20 mm intérieur, peuvent être à la livraison de 26 mm extérieur et 21 intérieur.

D'autre part, ce matériau ne résiste pas au traitement thermique sous pression élevée comme en témoigne la photographie de la figure 11.

Il s'agit d'un tube d'alumine du four haut. Les taches blanches de la



Fig: 10



Fig: 11

partie basse plus froide que le reste du tube sont dues à des petits éclats qui ont sauté ; les quelques pores non fermés que présente l'alumine frittée sont remplis par le gaz sous pression; lors des décompressions le gaz ne s'échappe pas assez vite et fait sauter des éclats.

Nous expliquons la rupture médiane par les chocs thermiques lors des arrêts de traitement. En effet la forte densité du gaz provoque un refroidissement très rapide qui atteint $200^{\circ}/\text{min}$ au début du refroidissement thermique.

La résistance qui était bobinée sur ce tube était d'ailleurs intacte et il ne peut s'agir de rupture par court-circuit. En fait, on peut voir sur la figure qu'il ne s'agit pas d'une simple fracture car le tube est cassé dans l'épaisseur de l'alumine.

I-2-b - LE FOUR PROJETE - SES AVANTAGES

Nous avons pu surmonter l'ensemble de ces difficultés en développant un nouveau type de four, nouveau tant par la technique de réalisation que par la géométrie.

Ce type de four est réalisé en matériaux projetés au chalumeau à plasma.

Le tube-support est réalisé en projetant de l'alumine sur un mandrin cylindrique.

Le métal de la résistance est ensuite projeté puis usiné en double spirale,

enfin une deuxième couche d'alumine permet de protéger la résistance (figure 12.)

Les avantages de cette technique sont nombreux.

Le premier avantage est de pouvoir utiliser des métaux à haut point de fusion, comme le Molybdène dans notre cas, tout en ayant des résistances suffisamment élevées par unité de surface de la résistance. Ceci est possible car le métal projeté fait pratiquement corps avec son support et peut être déposé en faible épaisseur, (0,25 mm). De plus, sa résistivité à l'état projeté est de $20 \mu \Omega \text{ cm}$ au lieu de $5 \mu \Omega \text{ cm}$ à l'état fritté, le coefficient de température étant de $4 \cdot 10^{-3}$ par degré. Enfin la quantité de métal projeté peut être diminuée en utilisant un

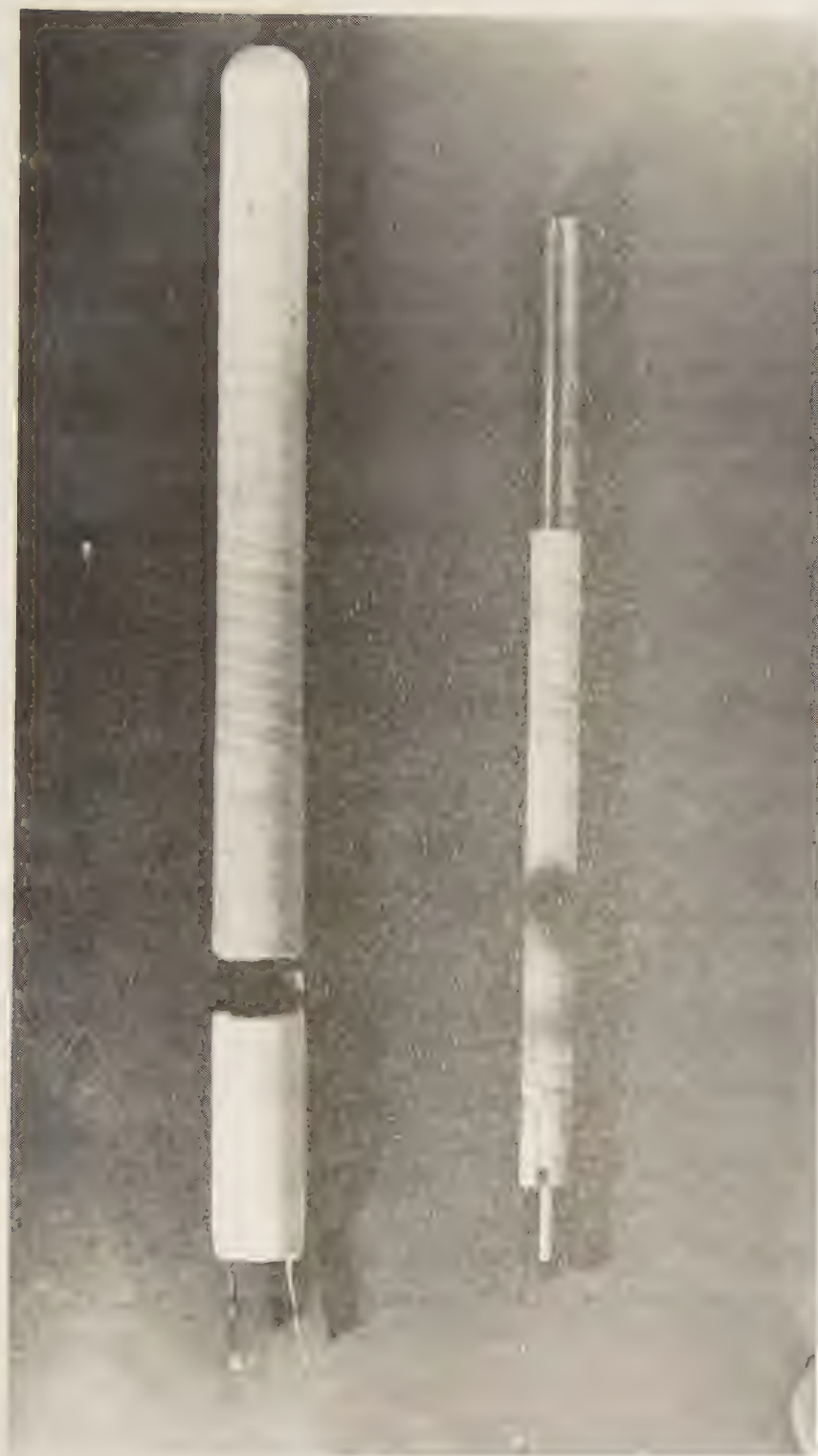


Fig 12

mélange de métal et d'alumine, ce qui permet d'augmenter considérablement la résistance pour une même épaisseur. Ainsi des résistances-échantillons de géométrie identique donnent à froid :

$R = 0,04$ pour Mo pur, $R = 0,1$ pour Mo avec 50 % de Al_2O_3 ,
et $R = 0,2$ pour Mo mélangé avec 60 % de Al_2O_3 .

Les fours que nous utilisons actuellement sont réalisés avec un mélange à 60 %, ce qui permet des dépôts de 0,5 mm d'épaisseur et permet par suite de réaliser une épaisseur plus régulière que pour l'épaisseur minimum de 0,25 mm.

Un deuxième avantage tient au fait que la résistance faisant corps avec son tube support, il est possible de la déposer sur un diamètre plus faible que celui sur lequel est bobinée la résistance dans le four classique, ce qui améliore le rendement thermique.

Un troisième avantage vient de ce que cette technique supprime complètement les ciments et donne un excellent isolement entre spires ; il n'y a pas apparemment la moindre diffusion atomique du molybdène dans l'alumine, du moins à 1200°, température de travail la plus élevée qui ait été utilisée jusqu'ici.

Les dépôts métalliques qui peuvent se produire, tel celui visible sur le petit four de la figure 12, sont superficiels comme le montre une étude en coupe réalisée sur l'un des premiers fours de mise au point, détérioré par suite d'un défaut de fabrication.

En fait, jusqu'ici nous n'avons constaté pratiquement aucun vieillissement. Il se produit seulement une légère diminution de la résistance (de l'ordre du pour cent) lors des premières chauffes, due probablement à une recristallisation du métal.

Un quatrième avantage de cette technique est la très grande résistance aux chocs thermiques et aux décompressions. Jusqu'ici nous n'avons jamais observé de phénomènes analogues de rupture à ceux observés sur le tube d'alumine frittée de la figure 11.

Les matériaux projetés sont à porosité ouverte,, ce qui permet au gaz d'entrer dans les pores et d'en ressortir sans difficulté.

La résistance aux chocs thermiques est due, semble-t-il, à la possibilité de ce genre de matériaux d'encaisser sur place des dilatations inégales grâce à la porosité.

Un cinquième avantage vient de la précision avec laquelle les tubes projetés peuvent être réalisés, de l'ordre du dixième de millimètre, ce qui permet un montage beaucoup plus soigné, point important pour minimiser les variations radiales de la température.

Un sixième avantage tient à ce que la technique de projection en supprimant les ciments , fait du tube four un bloc solide et maniable, ce qui permet d'une part de démonter et remonter l'ensemble four sans difficulté, d'autre part d'avoir un tube haut bouchon, amovible comme le montre les figures 12 et 13; avec un petit four classique cimenté il est impossible d'utiliser un tel montage car le ciment s'émiette à chaque manipulation.

Enfin le tube four haut étant fermé (figure 12) comme le tube de montage (figure 13) le gaz ne peut plus circuler par le haut sous l'effet des courants de convection.

1-2-a- DESCRIPTION ET MONTAGE DU FOUR PROJETÉ

Les figures 14 et 15 donnent les schémas de fabrication cotés en millimètres des fours haut et bas.

L'ensemble bas, dont le schéma de montage est donné figure 16, est monté sur le bouchon inférieur de la chambre figure 5, pièce 1, comme le montre la photographie de la figure 13. Il est assemblé de la façon suivante :

- la gaine de passage des thermo-couples (pièce 2 sur la figure 16) est montée à l'intérieur du four bas (pièce 1 sur la figure 16), maintenu en position

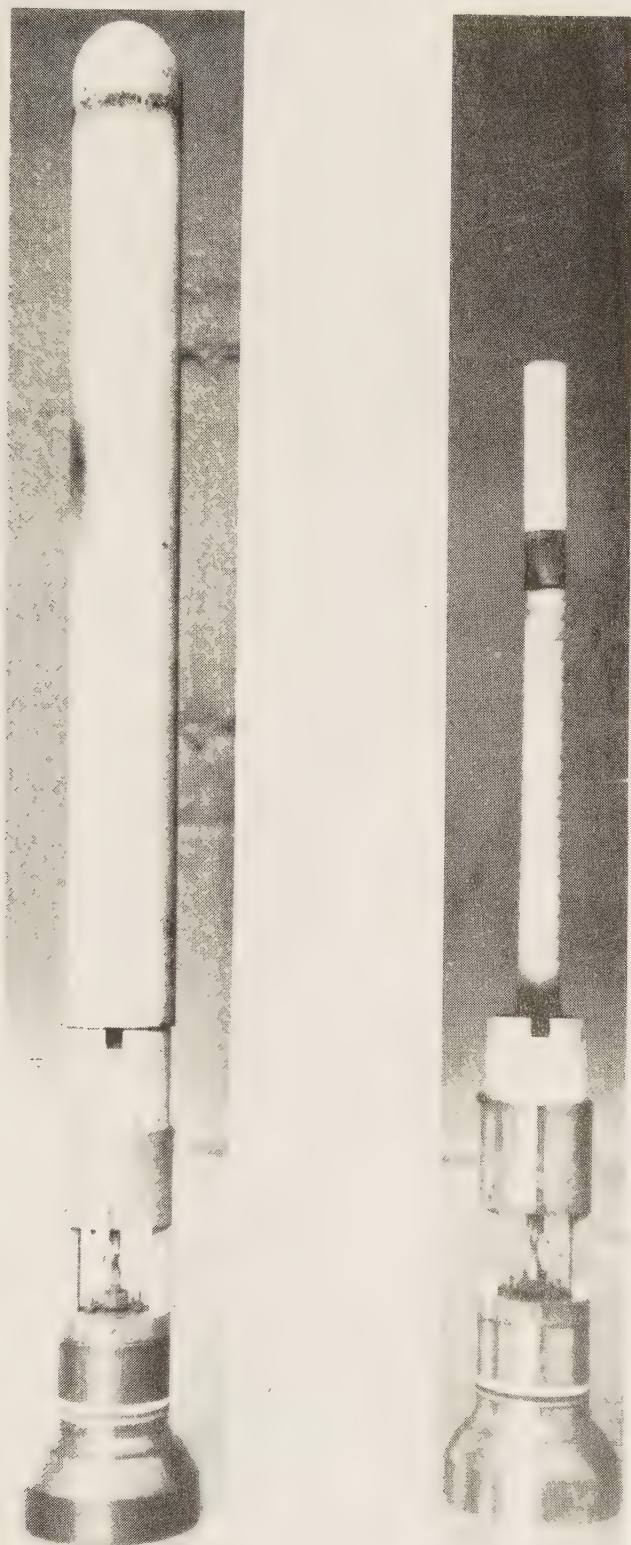


Fig: 13

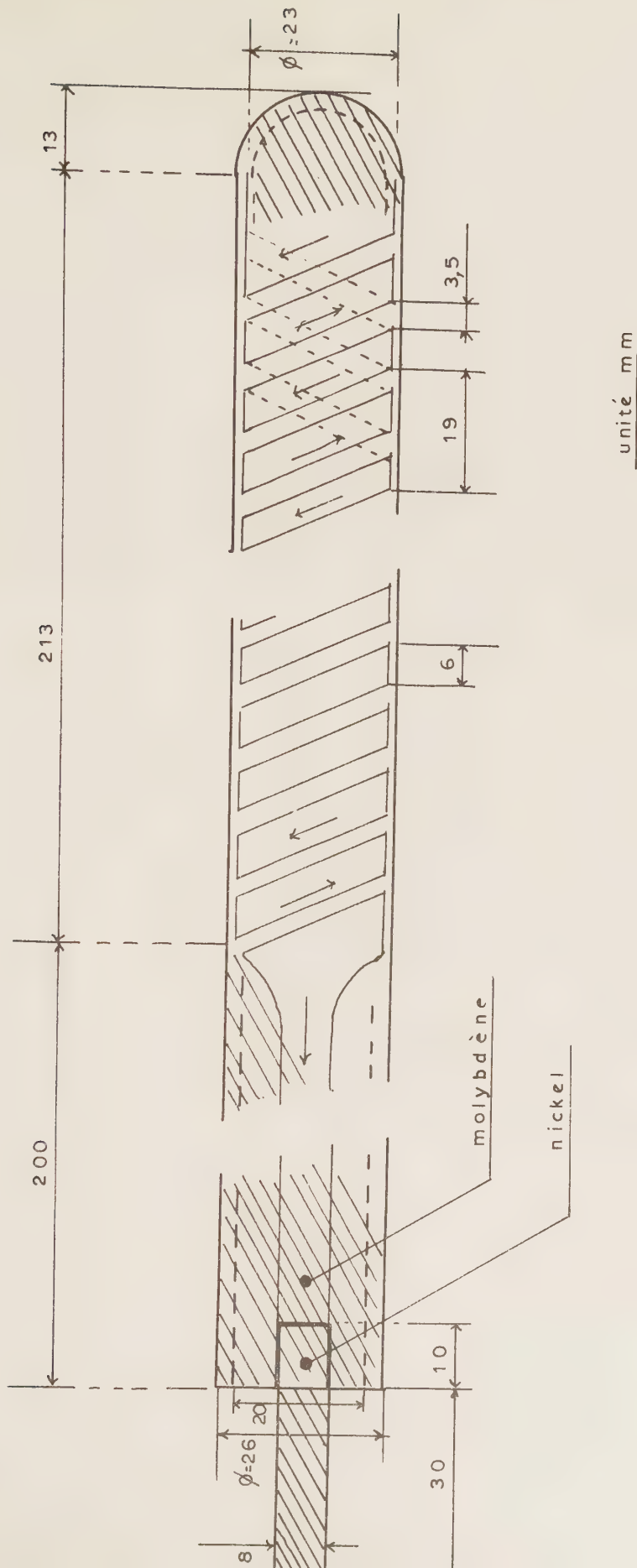


Fig: 14 Four haut

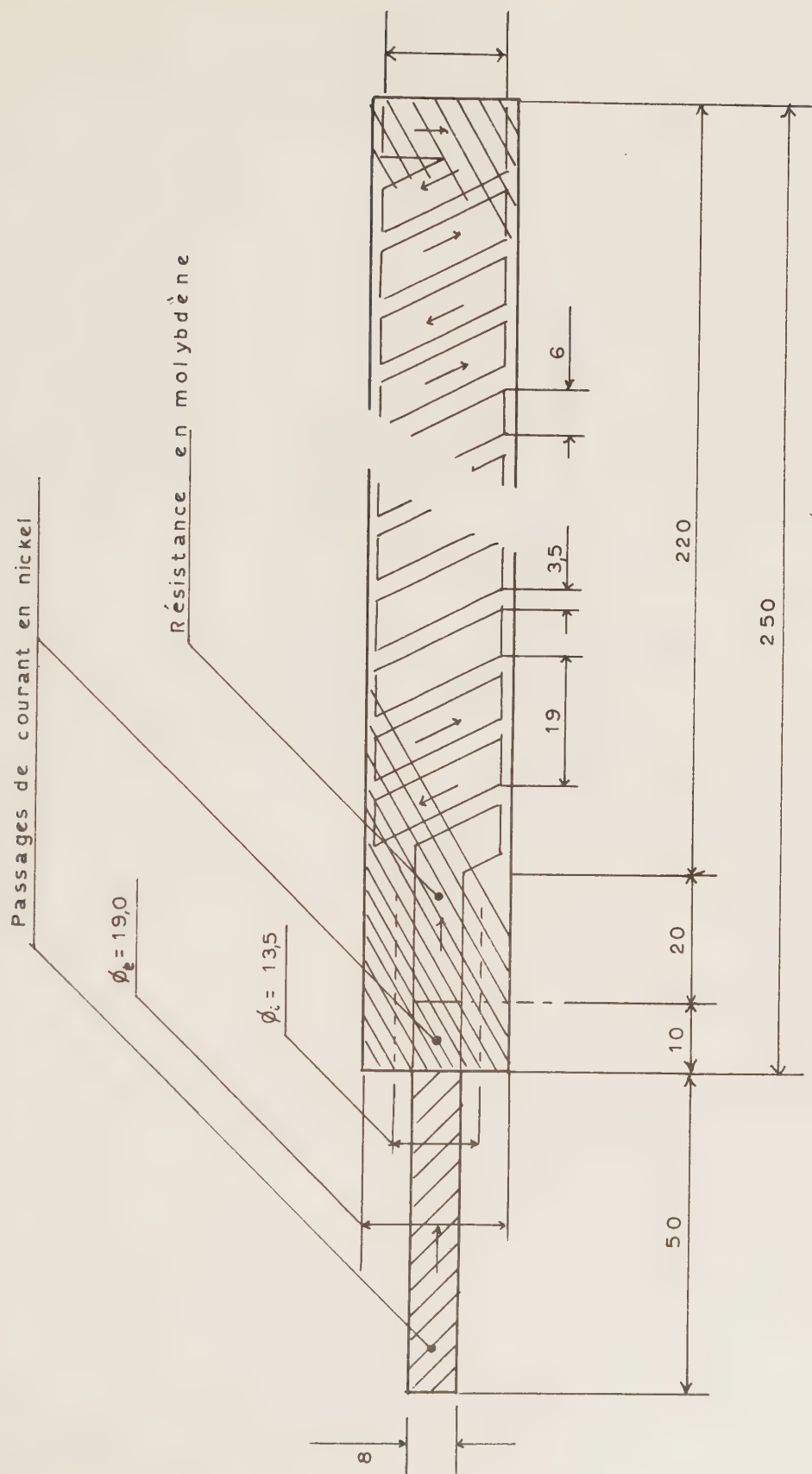


Fig: 15

Four bas

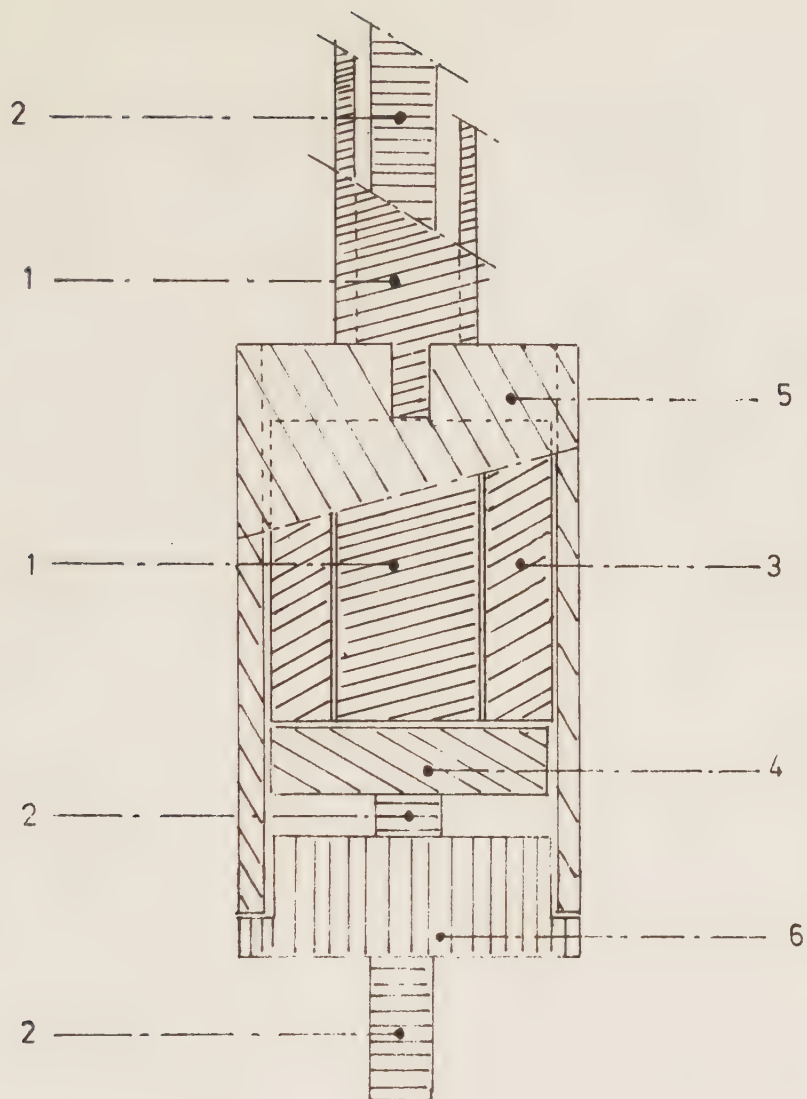


Fig : 16

Schema de montage
de l'ensemble bas du four

par du molleton de feutre réfractaire tassé très fortement, sur ce premier ensem-^{ble} est monté la pièce en alumine projeté servant de passage de courant pour le four haut (figure 17 et pièce 3 sur la figure 16); cette pièce est maintenue en place par rapport au four bas à l'aide des raccords pour passage de courant (figure 18 et partie 4 sur figure 16), isolés entre eux par des petites plaques de mica. Ces raccords permettent de passer du fil cuivre monté sur les passages de courant du bouchon inférieur de la chambre haute pression, où ^{du} ruban de nickel monté sur les pièces en alumine projeté pour amener le courant aux deux résistances. Au moment du montage, les rubans de nickel sont pliés en deux sur une hauteur de 1 cm. Ceci aussi bien pour le four bas que pour le four haut et la pièce de céramique servant de passage de courant pour le four haut (figure 17).

Les pièces 1, 2, 3, 4 de la figure 16 ainsi assemblées sont ensuite montées sur le tube de positionnement (figure 19 et pièce 5 sur la figure 16), à l'aide d'un bouchon 6 muni d'un joint torique, l'espace laissé libre entre les pièces 4 et 6 est bourré de feutre réfractaire. Cet ensemble forme ainsi un tout solide, éventuellement interchangeable, qui vient s'emboîter dans le support du four visible sur la figure 13 où est effectué le raccord à la masse des retours du four haut et bas. Le support ainsi monté sur la partie basse est ensuite vissé sur le bouchon inférieur de la chambre haute pression.

C'est seulement à ce stade que sont disposés les thermo-couples qui sont par suite facilement changés en cas de nécessité.

Le four haut, amovible, est monté dans le tube extérieur (figure 20) avec du molleton feutre réfractaire soigneusement roulé. Pour emboîter le four muni de son feutre dans le tube extérieur, le feutre est protégé par une feuille de nickel de un dixième de millimètre. Ceci permet d'éviter au feutre d'être détérioré pendant le montage et d'utiliser l'épaisseur maximale de feutre ce qui est capital pour un bon isolement thermique.

Deux faits expérimentaux montrent d'ailleurs l'importance de cet isolement. Lors de la mise au point de ce four, nous avons envisagé de supprimer le feutre entre le four haut et le tube intérieur; à cette fin, le tube extérieur avait

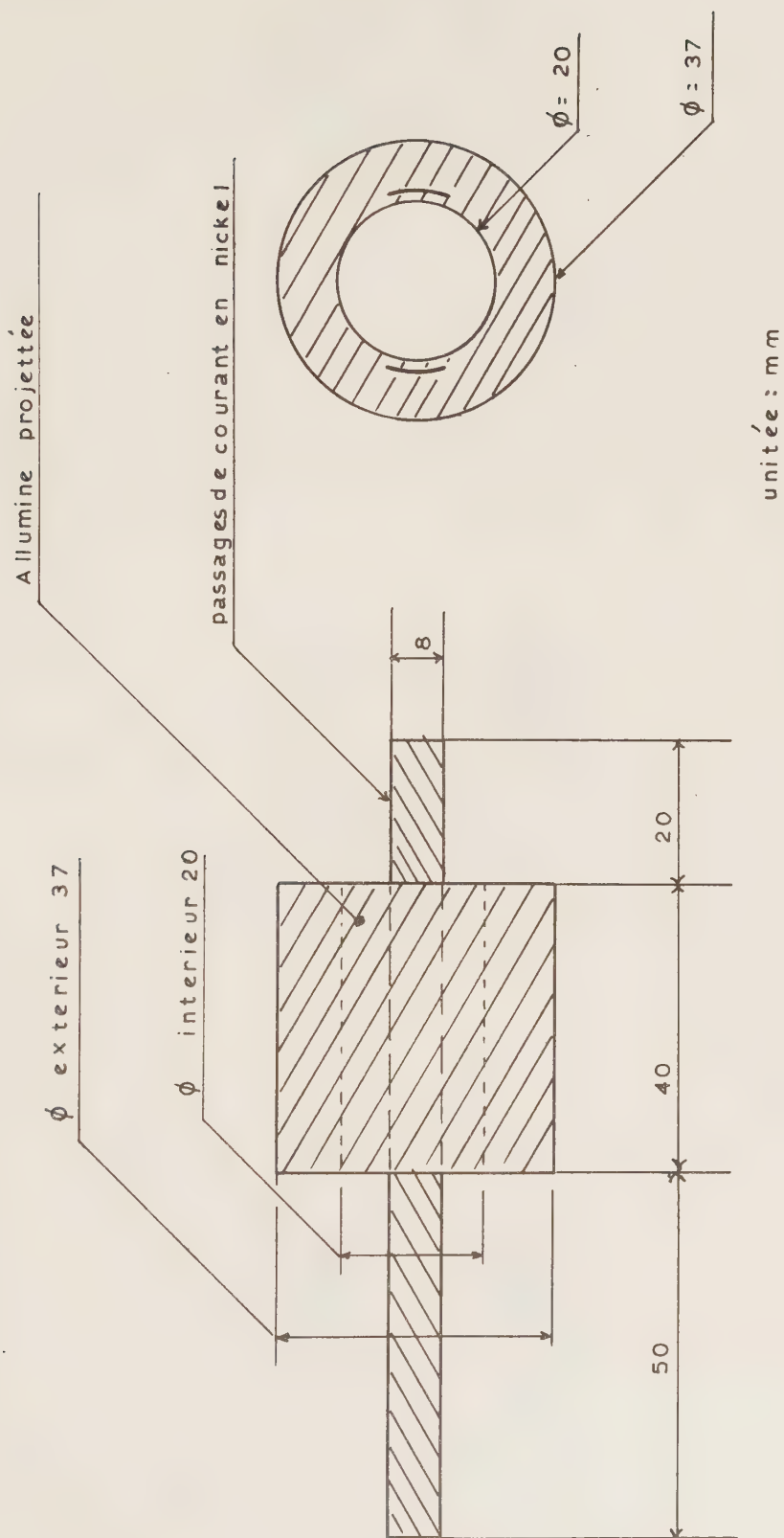


Fig : 17

Passages de courant pour four haut

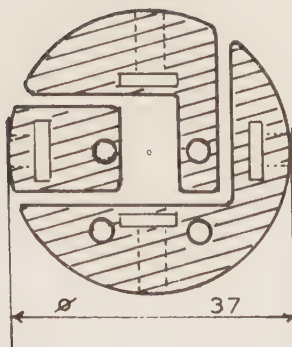


Fig 18 Raccords pour passages de courant de l'ensemble bas

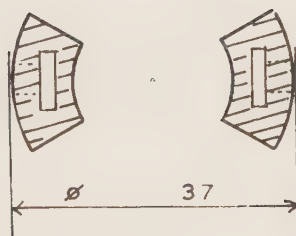


Fig:21 Raccords, pour passages de courant, du four haut à l'ensemble bas

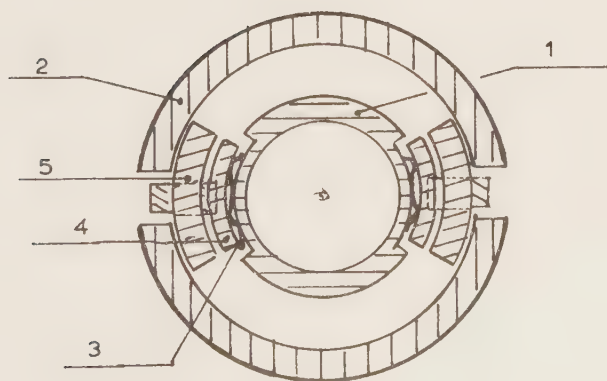


Fig:22 Systeme d'amenée amovibles pour le four haut

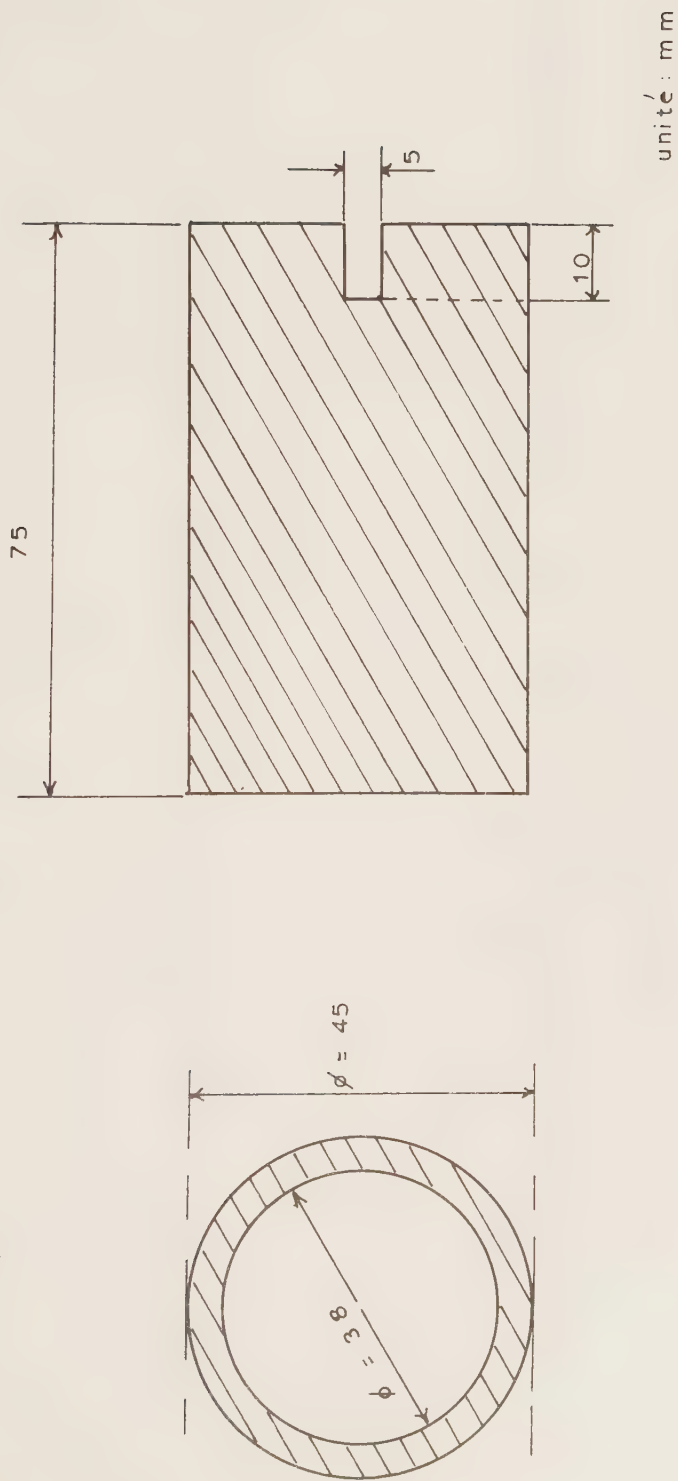


Fig : 19
Tube de positionnement



Fig: 20

Tube exterieur

pour diamètres intérieur et extérieur 35 et 49 mm ; la couche d'alumine projetée sur la résistance du four haut ramenait le diamètre extérieur de ce four à 32. La puissance consommée sur le four haut était de 1520 W et sur le four bas de 950 W. La température atteinte 870°C pour une pression de 300 bars.

En remplaçant alors le tube extérieur par un tube de diamètre intérieur de 40 et en montant le four avec le feutre réfractaire, la température de 1050°C était atteinte avec 650 W consommés sur le four haut et 575 W sur le four bas, la pression étant de 1000 bars.

Par ailleurs, nous disposons actuellement de deux fours complets. Dans le premier, le four haut a une épaisse couche d'alumine sur la résistance comme dans le cas précédent et le diamètre extérieur est de 32 mm ; dans le deuxième, la couche protectrice d'alumine est mince et le diamètre extérieur est de 26 mm.

Ces deux fours ont tous les deux leur résistance projetée sur le diamètre 25. Ils sont en tous points semblables, mis à part la couche protectrice d'alumine et l'épaisseur du feutre entre le four et le tube extérieur.

Ces deux fours essayés avec le même four bas et le même ensemble bas, ont permis d'atteindre la température de 1200°C à 2000 bars, avec une puissance totale consommée pour le four haut et bas répartie moitié moitié : pour le premier de 1200 W et le deuxième 1800 W, ce qui montre que le feutre est un meilleur isolant que l'alumine.

Il est important de signaler que dans toutes les expériences, il faut laisser le moins de volume libre au gaz afin de limiter les échanges par convection. A cette fin, la cellule est toujours bourrée de feutre de même que la partie supérieure du four haut non occupée par la cellule et le four bas. L'absence de feutre dans la partie supérieure diminue considérablement le rapport température sur puissance.

Le raccordement du four haut à l'ensemble bas est obtenu à l'aide des deux pièces représentées figure 31. Ces deux pièces sont disposées sur les rubans de nickel du haut de la pièce de raccordement, ces rubans étant placés en face des échancrures du tube de positionnement (figure 18 et pièce 5 figure 16). Le four haut est positionné de telle sorte que ses aménages de courant viennent

également se loger dans les fentes des deux pièces de raccordements (figure 21). Le contact électrique est obtenu en serrant les vis respectives.

I-2-d - LES AMENÉES DE COURANT SUR LES PIÈCES EN ALUMINE PROJETÉE

Le procédé de montage le plus simple des amenées de courant à la résistance des fours consiste à maintenir sur chaque extrémité de la résistance projetée un ruban métallique de nickel (par exemple, de 0,2 mm d'épaisseur) et de projeter du molybdène par-dessus de façon à ce que le tout fasse corps avec la résistance, puis de projeter la couche d'alumine protectrice. Pour la pièce de la figure 17 servant de passage de courant pour le four haut, il suffit d'enrober le ruban de nickel qui doit traverser la pièce de haut en bas.

Ce procédé de réalisation des amenées de courant s'est avéré satisfaisant pour le four bas et la pièce servant de passage de courant pour le four haut. Ceci sans doute parce que ces pièces une fois montées le restent et ne subissent par suite aucun effort.

Par contre, lors du montage du four haut, sur la partie basse, les amenées de courant ne tombent pas toujours dans la fente des pièces de raccordement, figure 21. Il s'ensuit qu'elles viennent à plier légèrement et finissent à l'usage par se sectionner au niveau du tube four, rendant par suite ce procédé de réalisation des amenées de courant inutilisable pour le four haut.

Ce procédé de réalisation des amenées de courant a été remplacé par un système d'amenée de courant amovible, schématisé figure 22.

Les deux extrémités de la résistance du four haut sont dégagées sur une hauteur de 1 cm. Le molybdène est protégé par une couche de nickel pour éviter l'altération par les traces d'eau. Chaque ruban de nickel est plié dans la zone de contact métallique comme l'indique la figure 22, ceci pour donner de l'élasticité

et permettre la dilatation inégale des céramiques et des pièces de métal.

Le bloquage du ruban de nickel est obtenu par les deux pièces métalliques en arc de cercle qui font légèrement pression à l'aide d'une vis qui bute sur la pièce 4 et écarte la pièce 5 filetée contre le tube extérieur.

Ce système a donné jusqu'ici entière satisfaction.

CONCLUSION

Le four qui vient d'être décrit avec son installation d'alimentation électrique et de pression, constitue un appareil très maniable par rapport aux réalisations antérieures.

Il nous permet d'étudier les réactions chimiques entre poudres mélangées et enfermées dans une capsule d'or ou de platine, ou des transformations allotropiques d'un produit pur. Les capsules une fois faites, leur mise en place dans le four est extrêmement simple et ne demande pas plus d'une demi-heure. La montée en pression et en température pour 2000 bars et 1200°C peut s'effectuer en trois heures, sans compter le temps de stabilisation, de l'ordre d'une heure.

Après expérience, le refroidissement à partir de 1200°C a lieu en une heure, la décompression peut s'effectuer en un quart d'heure sans inconvénient pour les pièces en alumine projetée ; la sortie des capsules est ensuite une affaire de quelques minutes.

La meilleure performance obtenue actuellement est une température de 1200°C au degré près, mesuré en trois points, sur une hauteur de 4 cm pendant 40 heures à 2.000 bars. Les tensions, intensités et puissances étaient respectivement

$V_h = 27,5$ volts $I_h = 21,6$ A , $W_h = 578$ W et $V_b = 20,7$ volts

$I_b = 29,9$ A, et $W_b = 600$ W, soit une puissance totale légèrement inférieure à 1200 W pour 1200°C et 2000 bars.

Ce four totalise actuellement près de 2000 heures de chauffe entre 200°C et 1200°C. Mais nous sommes loin, semble-t-il, des possibilités maximales de ce type de four, avec lequel nous espérons atteindre 1500° à 2000 bars.

RECAPITULATION DES LEGENDES DES FIGURES

- p>figure 1 - Vue de l'enceinte haute pression
- figure 2 - Le tableau de commande de l'installation
- figure 3 - Schéma général de l'installation
1. Enceinte haute pression ; 2. Chemise d'eau ; 3. Four ;
4. Bouchon inférieur avec passage de courant ; 5. Vérin ;
6. Moteur vérin ; 7. Distributeur montée-descente ;
8. Compresseur thermique ; 9. Purge ; 10. Manomètre 3000 bars ;
11. Manomètre 300 bars ; 12. Bouteille à 200 bars.
13. le compresseur mécanique.
- figure 4 - La chambre haute pression : schéma d'encombrement
HF Hauteur disponible pour le four
S hauteur de sécurité
- figure 5 - Le bouchon inférieur :
1. Bouchon inférieur avec logement pour passages de courant ;
2. Joints ; 3. contre-joints ; 4. Pièce de retenue mécanique ;
5. cônes femelles pour passage de courant ou thermocouples.
6. roulement à billes ; 7. écrou de presserrage ;
8. arbre cylindrique.
- figure 6 - schéma de l'installation électrique
- figure 7 - schéma de montage de la mesure et de la régulation des températures.
- Figure 8 - Le Four classique, échelle 1, cellule échelle 1/2
et 9
- A. Tube de quartz ; B. Feutre réfractaire ; C. Thermocouple de
paroi isolé de la paroi par un feutre ; D. Résistance du four
externe ; E. Résistance du four interne ; F. Zone de surchauffe ;
G. Thermocouple de régulation ; H. Gaine d'alumine de protection de
G. ; K. Tube d'alumine frittée ; L. Enceinte haute pression ;
M. Cellule d'expérience ; N. Capsule contenant les produits ;
P. Bloc d'alumine poreuse usinable ; Q. Gaine à 4 passages pour
les thermocouples T de la cellule ; T. Thermocouple ; R. Pièce
de raccordement des fils de thermocouple ; S. Fils de thermocouple ;
U. Passage de courant ; V. Raccord des passages de courant ;
W. Bouchon en mica verre ; X. Tube bouchon en quartz ; Y. Support
du bloc four.
- Figure 10 - Bouchon supérieur d'un four classique en alumine poreuse.
- Figure 11 - Tube d'alumine frittée d'un four haut type classique

Figure 12 - Four projeté, avec une cellule métallique.

Figure 13 - Le four projeté monté sur le bouchon inférieur et l'ensemble bas monté sur le bouchon inférieur avec une cellule en alumine projetée.

Figure 14 - Schéma côté du four haut, échelle 1.

Figure 15 - Schéma côté du four bas, échelle 1.

Figure 16 - Schéma de montage de l'ensemble bas, échelle 1.

1. le four bas; 2. gaine pour thermocouple, 3. passages de courant pour le four haut; 4. raccord pour passage de courant; 5. tube de positionnement; 6. bouchons avec joint torique.

Figure 17 - Schéma de la pièce servant de passage de courant pour le four haut, échelle 1.

Figure 18 - Raccord pour passage de courant de l'ensemble bas, échelle 1.

Figure 19 - Schéma du tube de positionnement, échelle 1

Figure 20 - Tube extérieur, échelle 1.

Figure 21 - Raccord pour passage de courant, du four haut à l'ensemble bas.

Figure 22 - système d'amenée de courant amovible du four haut

1. Four haut; 2. tube extérieur; 3. amenée de courant; 4 et 5. pièce servant à bloquer les amenées de courant 3.

CHAPITRE II

ESSAIS DE SYNTHÈSE EN PHASE SOLIDE SOUS HAUTES PRESSIONS DE QUELQUES COMPOSÉS DU TYPE GRENAT

L'intérêt pour la synthèse chimique en phase solide du four sous hautes pressions qui a été décrit au Chapitre I, est de pouvoir abaisser considérablement la température de préparation d'un composé. Les constituants sous forme de poudres mélangées, sont placés dans une capsule fermée par soudure. La pression s'exerçant à l'intérieur oblige les différents grains à se toucher les uns les autres ce qui facilite la réaction et permet d'abaisser la température de synthèse. De plus, cette technique permet de supprimer les problèmes d'évaporation éventuelle rencontrés dans certaines synthèses classiques.

II.1.- Méthode expérimentale

Les synthèses chimiques en phase solide sous pression sont obtenues en enfermant le mélange des poudres des constituants du corps à synthétiser dans un tube en or ou en platine.

La technique de soudure est celle employée dans les synthèses cristallines par voie hydrothermale (réf.9). Les tubes ont un diamètre compris entre 10 et 5 mm; l'épaisseur de la paroi est de 0,15 mm. La hauteur des capsules est de 2,5 cm environ. La soudure se fait à l'arc électrique en courant continu. Les tubes soudués à la dimension désirée, doivent être recuits avant soudure pour éviter de percer la capsule lorsqu'on rapproche les bords pour les souder.

Lorsque les produits sont dans la capsule, il est nécessaire d'opérer rapidement car, si l'on chauffe trop longtemps, le gaz résiduel une fois enfermé peut crever la capsule, la pression qu'il exerce peut, en effet, faire sauter une petite goutte de métal en fusion.

Les lèvres soudées de la capsule sont observées avec une loupe binoculaire, un certain nombre de défauts de soudure peuvent ainsi être détectés et immédiatement corrigés.

L'observation à la loupe binoculaire est toutefois insuffisante. La capsule une fois finie peut présenter un très petit trou qu'il n'est pas possible de repérer ainsi ; or,, si une capsule n'est pas parfaitement fermée, le gaz la remplira lors de la montée en pression et les conditions expérimentales ne seront plus celles désirées. On s'aperçoit de ce fait car de telles capsules ne sont pas

écrasées au moment de la sortie du four.

Pour contrôler qu'une capsule est correctement fermée, il suffit de la faire bouillir pendant quelques secondes puis de la faire refroidir dans de l'eau froide. En pesant la capsule avant et après le test, si la capsule est mal fermée, elle prend du poids. (Fig. II,1)

L'une des difficultés principales de la technique du chauffage interne dans une enceinte haute pression, est d'obtenir une zone expérimentale homogène en température. Pour déterminer cette homogénéité, la température est mesurée à l'aide de thermocouple en trois points, sur une hauteur de 6 cm, le thermocouple intermédiaire étant à 3 cm des deux autres.

La cellule qui délimite la zone expérimentale était, lors des premiers essais, en nickel, lorsque le four ne permettait pas de dépasser aisément 900°C. Actuellement, avec le nouveau type de four, la cellule est en alumine projetée. L'avantage du métal est d'homogénéiser les températures à 1200 bars et 950°C, la température des trois points étant égale au degré près. Avec une cellule en alumine projetée à 1200° et 2000 bars, les conditions expérimentales d'un très grand nombre de synthèses présenté ici, les températures mesurées sont dans les meilleurs cas : $T_1 = 1212^\circ \text{C}$, $T_2 \pm 1210^\circ \text{C}$, $T_3 = 1213^\circ \text{C}$ et, dans les cas les plus courants, du type $T_1 \pm 1220^\circ \text{C}$, $T_2 = 1225^\circ \text{C}$, $T_3 = 1227^\circ \text{C}$. Dans toutes ces mesures, il n'est pas tenu compte de l'influence de la pression aux bornes des thermocouples. La reproductibilité d'une expérience à l'autre des valeurs de T_1 , T_2 et T_3 n'est pas contrôlée, elle dépend de la disposition des capsules dans la cellule et du calorifugeage obtenu avec le feutre d'alumine. Toutefois, pour avoir une idée plus correcte de la température d'un échantillon, il faut garder présent à l'esprit que chaque mélange étant enfermé dans une capsule métallique, ceci a pour effet d'homogénéiser la température de l'échantillon et il semble que celle-ci soit uniforme au degré près.

Dans toutes nos expériences, la pression est obtenue à partir d'argon pur, la chambre avant montée en pression est purgée plusieurs fois de façon à réduire à 10^{-4} environ, la quantité de gaz enfermée au moment de l'introduction du four dans la chambre.

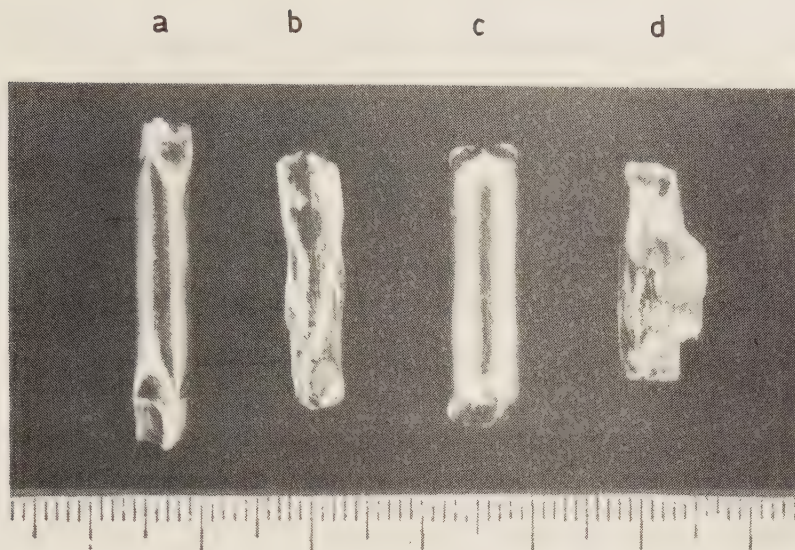


Fig: 11 1

Capsules: a-fermée avant expérience; b-après expérience;
c-gonflée et crevée par un dégagement gazeux;
d-ayant explosée.

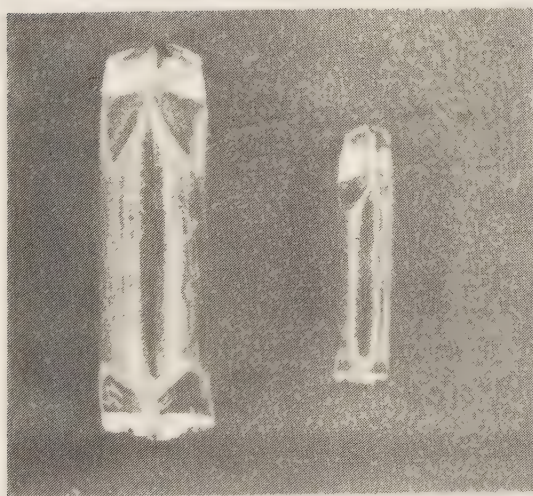


Fig: 11 2

Capsules double et simple

II.2.- Les essais de synthèse du composé $Tl_3 Fe_5 O_{12}$

La première possibilité de synthèse sous pression étudiée, fut celle du grenat de thallium-fer qui répond à la formule $Tl_3 Fe_5 O_{12}$. L'on sait, en effet, que l'oxyde $Tl_2 O_3$ cristallise dans le même système cubique que les oxydes $Y_2 O_3$ et $Lu_2 O_3$ et qu'il a un paramètre intermédiaire entre ceux de ces deux oxydes, $a = 10,545 \text{ \AA}$ pour $Tl_2 O_3$, $a = 10,604 \text{ \AA}$ pour $Y_2 O_3$ et $a = 10,391 \text{ \AA}$ pour $Lu_2 O_3$. Le thallium semblerait donc susceptible d'occuper le site dodecaédrique 24 C des grenats de composition $M_3 Fe_5 O_{12}$ puisque c'est le cas du Lutétium et de l'Yttrium.

Si, au début de ce travail, cette synthèse n'avait pas été réalisée, il semblait raisonnable d'attribuer cette lacune aux difficultés techniques. En effet, d'une part, l'oxyde $Tl_2 O_3$ fond vers 717° C à la pression atmosphérique et, à cette température, la tension de vapeur est déjà forte; d'autre part, dès la température de 300° C l'on observe la réaction $Tl_2 O_3 \rightarrow Tl_2 O + O_2$ à la pression ordinaire (réf. 10 et 11).

Nous connaissions, en 1967, un seul travail publié sur des ferrites de thallium (ref. 12) qui n'avait pas conduit à la synthèse du grenat, et une étude non publiée (réf. 13) où les essais qui étaient effectués dans de petites enceintes fermées, n'avaient pas conduit à la synthèse du grenat.

Aucun des essais que nous avons pu effectuer par la suite n'ont permis d'obtenir le grenat et il semble que ce corps n'existe pas.

Pour pouvoir conclure ainsi, nous avons procédé de la sorte; au cours des premiers essais entre 800° et 1000° à des pressions comprises entre 1000 et 1500 bars, plusieurs capsules ont, soit fondu, soit réagi avec le métal.

Il est possible d'expliquer ces résultats par la formation de $Tl_2 O$ suivant la réaction $Tl_2 O_3 \rightarrow Tl_2 O + O_2$. $Tl_2 O$ qui a des propriétés chimiques voisines de celles des oxydes alcalins, attaque alors le métal.

Toutefois, en analysant aux rayons X le produit restant, nous avons été surpris de découvrir un cliché d'oxyde $Fe O$. Le système semble, en effet, oxydant puisque l'oxyde thallique donne de l'oxygène; certes, il est possible que ce dernier réagisse avec les parties métalliques chaudes du four qui était, à l'époque, du type classique, mais de là à être en milieu réducteur, cela est étonnant.

a) La diffusion de l'hydrogène à travers les capsules métalliques

Pour comprendre ce qu'il en était, nous avons alors étudié l'oxyde Fe_2O_3 α pur placé d'abord en capsule ouverte; l'analyse aux rayons X montre le système de raie de Fe_3O_4 la perte de poids d'oxygène suivant les cas est inférieure ou supérieure à celle correspondant à la réaction $3\text{Fe}_2\text{O}_3 \longrightarrow 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \frac{1}{2}\text{O}_2$. La réduction de Fe_2O_3 en Fe_3O_4 en atmosphère d'argon à des températures supérieures à 800°C n'est pas un phénomène nouveau et est facilitée par la présence de traces H_2 de CO_2 ou d'oxydes tels NiO , CuO (réf.14).

Toutefois, pour étudier de plus près cette réduction, nous avons alors traité l'oxyde Fe_2O_3 α en capsule fermée. Or, le fait d'enfermer l'oxyde ferrique ne semblait pas modifier les résultats. En répétant plusieurs fois l'expérience, nous avons toujours **observé** la phase magnétite aux rayons X, en quantité plus ou moins grande, et parfois ayant totalement remplacé la phase Fe_2O_3 α .

L'étonnant à ce stade est que l'oxygène excédentaire semble avoir disparu. Les capsules étaient le plus souvent bien écrasées et l'oxyde de fer un bloc mécaniquement très résistant.

Par contre, lors d'essais de synthèse de TlVO_4 à partir de $\text{Tl}_2\text{O}_3 + \text{V}_2\text{O}_5$, nous avons obtenu, en fait, un composé correspondant probablement à la formule TlVO_3 , l'oxygène supplémentaire formant une forte pression qui avait regonflé la capsule. En perçant la capsule, la perte de poids correspondait à celle due au dégagement d'oxygène suivant la réaction $\text{Tl}_2\text{O}_3 + \text{V}_2\text{O}_3 \longrightarrow 2\text{TlVO}_3 + \text{O}_2$.

(La diffusion éventuelle d'hydrogène n'intervient pas ici car la température de traitement 600°C ou moins est trop faible et la durée, 24 h, trop courte).

Pour contrôler qu'il s'agissait bien de magnétite, nous avons alors fait effectuer les dosages du fer total et du fer ferreux; il y avait bien formation d'ions ferreux; de plus, le pourcentage de fer total ne dépassait guère la valeur de 72,35 % correspondant au pourcentage en poids du fer dans l'oxyde Fe_3O_4 . Enfin, les essais thermo-magnétiques indiquaient pour la température de Curie la valeur de 575°C , c'est-à-dire celle de la magnétite.

A ce stade, tout confirmait la transformation de l'oxyde ferrique en magnétite. La seule explication qui paraissait possible est que cette réduction était due à la diffusion d'hydrogène à travers la capsule. La présence d'hydrogène dans la phase gazeuse est relativement simple à comprendre, les ciments ou l'alumine projetée absorbent de l'eau qui peut fort bien être désorbée et se décomposer dans les conditions expérimentales.

Pour contrôler cette hypothèse, l'expérience suivante a été réalisée plusieurs fois. Une première capsule en or, de diamètre 5 mm, contenant de l'oxyde $\text{Fe}_2\text{O}_3 \alpha$ est enfermée dans une deuxième capsule en or de diamètre 10 mm contenant également de l'oxyde $\text{Fe}_2\text{O}_3 \alpha$ de la même provenance (fig.II.2). Le tout est alors traité dans les conditions désirées et pendant le nombre d'heures voulu. Si c'est bien de l'hydrogène qui provient de l'atmosphère gazeuse **entourant** la capsule, l'oxyde contenu dans la grosse capsule doit être plus réduit que celui de la petite capsule pour lequel l'oxyde de la grosse sert de piège.

L'expérience montre qu'effectivement cela se passe ainsi. Par exemple, dans le cas le plus démonstratif, le dosage du fer ferreux a donné 21,8 % pour la grande capsule (GC) et 0,95 % pour la petite capsule ; la température était de 925°C, la pression de 1700 bars et la durée du traitement 90 heures. Pour la grosse capsule, cela correspondait au composé Fe_3O_4 presque pur. Dans Fe_3O_4 pur, il y a 24,12 % d'ions ferreux. Ces résultats ont été vérifiés par diffraction X. Celui de la grosse capsule montre une phase Fe_3O_4 presque pure, celui de la petite capsule montre une phase $\text{Fe}_2\text{O}_3 \alpha$ presque pure.

Restait alors à comprendre où pouvait être l'eau formée lors de la réduction. En fait, cette eau a pu être observée de deux façons : quelques rares fois sous forme d'une petite goutte qui peut passer inaperçue au moment où l'on ouvre la capsule; d'autres fois lorsque l'oxyde résultant, une fois sorti de sa capsule, est aussitôt enfermé dans un petit pilulier, il se forme une buée de condensation sur les parois du pilulier. Par ailleurs, l'extraction de l'échantillon après expérience est suffisamment longue pour qu'en général l'eau de réaction probablement absorbée par l'échantillon s'évapore pendant cette opération.

Ces expériences permettent donc de conclure : bien que l'on opère en système fermé, l'hydrogène diffuse à travers la paroi métallique et peut donc, éventuellement, perturber l'expérience si l'on n'y prend pas garde.

Ces diverses expériences sur la réduction de $\text{Fe}_2\text{O}_3 \alpha$, si elles n'apportent pas des données nouvelles sur l'oxyde de fer, nous ont été toutefois fort utiles pour apprécier les limites de la méthode expérimentale, les corps enfermés dans les capsules ne peuvent, en fait, être considérés dans un système fermé s'ils sont susceptibles de réagir avec l'hydrogène.

b) Les essais de synthèse du composé $Tl_3 Fe_5 O_{12}$

Il est clair alors que cette diffusion de l'hydrogène à travers la paroi métallique de la capsule, oblige à reprendre les essais de synthèse de $Tl_3 Fe_5 O_{12}$, puisque $Fe_2 O_3$ et $Tl_2 O_3$ peuvent être réduits par l'hydrogène.

Le mode opératoire est alors le suivant : le mélange des poudres $Tl_2 O_3$ et $Fe_2 O_3$, suivant la stoechiométrie $3Tl_2 O + 5Fe_2 O_3$, est enfermé dans une petite capsule, celle-ci est ensuite enfermée dans une deuxième capsule contenant de l'oxyde ferrique qui sert de piège à hydrogène. Pour contrôler que le piège est efficace, le mélange $3Tl_2 O_3 + 5Fe_2 O_3$ est expérimenté dans les mêmes conditions.

Enfin, l'oxyde $Tl_2 O_3$ étant souvent hydraté et susceptible de présenter un défaut d'oxygène, avant utilisation pour la préparation du mélange, il est recuit sous 200 kg d'oxygène à $500^\circ C$. L'oxygène est purgé plusieurs fois pour éliminer les traces d'eau. L'oxyde est ensuite testé dans les conditions expérimentales en capsule simple et double. Il est possible de porter l'oxyde de thallium jusqu'à $800^\circ C$ dans une capsule simple en or, le corps après expérience présente toutes les raies de cet oxyde qui reste fines en retour.

Malgré toutes les précautions prises : double capsule, $Tl_2 O_3$ recuit sous oxygène, tous les essais de synthèse du grenat de thallium sont restés négatifs. A partir de $850^\circ C$ et au-dessus et jusqu'à 2000 bars de pression, la capsule explose ou le produit réagit avec le métal ce qui tend à prouver que l'on a la réaction $Tl_2 O_3 \longrightarrow Tl_2 O + O_2$.

A $700^\circ C$, 1900 bars, au bout de 40 heures, le mélange de poudre est transformé en un bloc dur mais le diagramme de rayons X montre le mélange de $Tl_2 O_3$ et $Fe_2 O_3$ alors qu'à $850^\circ C$ et 1500 bars, avec un traitement de 48 heures, le grenat $Tl_3 Fe_5 O_{12}$ est synthétisé.

En conclusion, il semble donc possible de dire que le composé hypothétique $Tl_3 Fe_5 O_{12}$ qui serait l'homologue de $Y_3 Fe_5 O_{12}$ n'existe pas, résultat qui peut paraître mince pour la somme de travail qu'il représente mais qui n'en est pas moins intéressant sous l'angle théorique car il nécessite de comprendre pourquoi des oxydes aussi proches au point de vue cristallin se comportent aussi différemment vis-à-vis de l'oxyde $Fe_2 O_3$ pour la stoechiométrie $3Tl_2 O_3 + 5Fe_2 O_3$.

c) Remarque sur la synthèse hydrothermale du grenat $Y_3 Fe_5 O_{12}$

En terminant cette première étude, il est intéressant d'apporter une remarque sur la stabilité du grenat $Y_3 Fe_5 O_{12}$ étudié dans des conditions hydrothermales.

D'une façon générale, la méthode qui vient d'être décrite permet d'obtenir des synthèses polycristallines à basse température comme nous l'avons fait pour $Y_3 Fe_5 O_{12}$, sans passer par voie hydrothermale.

Or, d'après une étude de Laudise, Crocket et Ballman (réf.15), il semblerait que la phase grenat, dans le système $Y_2 O_3 - Fe_2 O_3 - H_2 O - H_2 O O_3$, ne soit stable que pour des températures comprises entre 700 et 750°. D'après ces auteurs, le mélange magnétite plus orthoferrite remplace progressivement la phase grenat. Les auteurs notent que leurs expériences ayant lieu dans des tubes en or et non en platine ce ne peut être l'hydrogène qui est responsable de l'apparition de la magnétite. Les expériences sur $Fe_2 O_3$ avec les doubles capsules en or, prouvent que l'hydrogène peut diffuser à travers l'or. Par suite, la transformation du grenat en magnétite plus ortho-ferrite est très probablement due à la réduction du grenat par l'hydrogène, d'autant qu'une courbe du pourcentage de la phase grenat en fonction du temps montre que celle-ci disparaît au bout de 30 jours à 725° C et 1530 bars. (ref.15)

Nos expériences sur la synthèse de $Y_3 Fe_5 O_{12}$ montrent que ce corps est stable à 900° C si l'on prend la précaution de protéger la capsule par une deuxième capsule contenant de l'oxide ferrique.

Ce point, à notre sens, était intéressant à noter car il éclaire une des difficultés des synthèses hydrothermales.

II.3.- Synthèse des germanates grenats du type $\text{Ca}_3 \text{Tr}_2 \text{Ge}_3 \text{O}_{12}$ (*)

a) Préparation

L'analyse des conditions de préparation des germanates grenats de formules générales $\text{A}_3 \text{B}_2 \text{Ge}_3 \text{O}_2$ donnée dans les travaux antérieurs (16, 17, 18 et 19), montre qu'il est difficile d'obtenir des germanates grenats en phase pure c'est-à-dire sans trace de réflexion parasite aux rayons X. Ceci apparemment pour la raison suivante : il faut chauffer les constituants à une température de l'ordre de 1200°C pour obtenir une réaction complète, or à cette température l'oxyde de germanium Ge O_2 est légèrement volatile.

Les auteurs mentionnés ci-dessus opèrent de la façon suivante : les composés de bases sont intimement mélangés puis mis sous la forme de pastille obtenue à l'aide d'une pression de l'ordre de la tonne par cm^2 ; la pastille une fois faite est alors portée aux températures appropriées, 1200°C le plus souvent.

Tauber et Al., (16 et 17), ont pu mettre en évidence par fluorescence X, des pertes en Ge O_2 de 6 % pour $\text{Ca}_3 \text{Al}_2 \text{Ge}_2 \text{O}_{12}$ après un traitement de 3 heures à 1200°C , et de 19 % pour $\text{Cd}_3 \text{Fe}_2 \text{Ge}_3 \text{O}_{12}$ pour le même traitement. L'analyse aux rayons X donne presque toujours des traces de phases étrangères.

Geller et Al. ⁽¹⁸⁾ obtiennent des résultats semblables, qu'ils partent des proportions stœchiométriques des constituants de base ou qu'ils rajoutent un léger excès de Ge O_2 pour compenser les pertes. Ils n'observent qu'une seule fois une phase pure pour $\text{Ca}_3 \text{Fe}_2 \text{Ge}_3 \text{O}_{12}$. De plus, dans certains cas, il leur faut broyer, rebroyer, recomprimer et rechauffer le mélange des constituants jusqu'à sept fois pour obtenir des raies fines sur leurs films de Rayons X.

Mill ⁽¹⁹⁾ qui a préparé le premier les composés $\text{Ca}_3 \text{Tr}_2 \text{Ge}_3 \text{O}_{12}$ et $\text{Sr}_3 \text{Tr}_2 \text{Ge}_3 \text{O}_{12}$, observe également des faibles raies d'impureté sur ces films de rayons X, mais il ne parle pas du problème des pertes de Ge O_2 .

(*) Le symbole Tr désigne, d'une façon générale, les éléments allant de La à Lu, Sc et Y, ou un mélange de ceux-ci comme $\text{Y}_{0,95} \text{Eu}_{0,05}$ dans les dopages pour fluorescence. Pour les grenats $\text{Ca}_2 \text{Tr}_2 \text{Ge}_3 \text{O}_{12}$ Tr va de Dy à Lu plus Y et Sc, mais le dopant peut être pris entre La et Dy.

Le symbole Ln est employé lorsque Sc, et Y sont exclus. .

Les divers aspects de la synthèse des germanates grenat nous ont conduit à choisir les conditions de préparation suivantes : les composés de départ sont mélangés suivant les proportions définies par la réaction



la pureté des produits de départ est la suivante : le carbonate de calcium est du carbonate précipité donné avec une pureté supérieure à 99 %, d'après la fiche d'analyse elle est de l'ordre de 99,8 %. Ce corps, après vérification par contrôle de décarbonatation ne semble pas justifier une déshydratation préalable, (la perte de poids due à la décomposition de $\text{CO}_3 \text{ Ca}$ pur correspond à la perte de poids théorique aux précisions des mesures près). Dans la plupart des synthèses il a été utilisé directement.

L'oxyde de germanium est donné avec la pureté 99,99 %, il a toujours été considéré comme anhydre (à 1000° C la perte de poids est inférieure à 0,2 %).

Les oxydes $\text{Tr}_2 \text{ O}_3$ sont donnés avec la pureté 99,9 %, ils sont déshydratés à 800° C pendant 18 heures avant pesée et conservés dans un dessiccateur contenant du $\text{P}_2 \text{ O}_5$. Les pesées avant et après déshydratation donnent une perte de poids de l'ordre du 1 % ou plus faible, excepté pour $\text{Sm}_2 \text{ O}_3$ qui perd jusqu'à 5 %.

Pour l'échantillon $\text{Ca}_3 \text{ Y}_{1,9} \text{ Tb}_{0,1} \text{ Ge}_3 \text{ O}_{12}$, nous sommes partis de $\text{Tb}_4 \text{ O}_7$, l'étude de $\text{Tb}_3 \text{ Ga}_5 \text{ O}_{12}$ montre que l'hydrogène qui diffuse à travers la paroi en platine de la capsule, suffit à réduire l'oxyde à la valence trois.

Chaque mélange est effectué en secouant les poudres dans un pilulier, puis en les mélangeant dans un mortier en agate. La quantité de mélange préparé à chaque essai est de l'ordre de 3g, chaque pesée étant effectuée au 0,1 mg près.

Dans un premier stade, le mélange est décarbonaté à 1070° C pendant 18 h. environ, suivant la réaction



le contrôle des poids indique une perte de poids qui ne s'écarte de la perte théorique au plus de 1 mg à 2,5 mg pour un gramme du mélange. Cet écart correspond le plus souvent à un excès de perte.

A cette température, le contrôle aux rayons X n'indique aucune trace de synthèse du grenat.

Dans un deuxième stade, le mélange des oxydes est enfermé dans une capsule en platine scellée et traité à 1200° C, 2000 bars, pendant 40 heures. Une dizaine de capsules peuvent être traitées simultanément. Les contrôles de poids sur les capsules fermées n'indiquent aucune variation et permettent l'identification des

capsules qui sont toutefois gravées d'un signe distinctif.

La montée en pression s'effectue en deux temps, jusqu'à 900 bars à froid ce qui permet de passer à 2000 bars pendant la montée en température jusqu'à 1200°.

La montée en température a lieu en deux temps, dans un premier temps, pendant une demi-heure environ, un chauffage rapide non programmé permet d'atteindre 800° C. A cette température, le programme est mis en route et la montée 800°-1200° C a lieu en 12 heures.

La descente en température a lieu : soit par coupure du courant, ce qui permet une trempe à la vitesse de 80° par minute au début du refroidissement, soit par descente programmée sur 12 heures pour passer de 1200° C à 300° C.

b) Analyse aux Rayons X

L'analyse aux rayons X montre une phase grenat très bien cristallisée avec des raies en retour très fines et très claires (figure II,3) pour Ln allant de Dy à Tm les films sont pris avec une anticathode de fer, pour Sc Y Lu et Yb ils sont pris avec une anticathode de cuivre.

Deux types de chambres Debye-Sherrer sont utilisées, la chambre Phillips de 360 mm de circonférence pour les mesures systématiques et la chambre Seifert de même diamètre qui permet un réglage très précis.

Les paramètres donnés dans le tableau II,1 sont déterminés à l'aide des raies en retour pour $\theta \gg 60^\circ$ par la méthode d'extrapolation de Bradley & Jay.(20)

Les lectures sont effectuées avec une règle au centième de mm, et à l'aide d'une loupe, ce qui, compte tenu de la finesse des raies, permet d'effectuer chaque mesure à quatre centièmes près en moyenne. La précision sur le paramètre est au moins de 0,002 Å souvent meilleure.

La figure II,4 donne la détermination des paramètres de $\text{Ca}_3 \text{Y}_2 \text{Ge}_3 \text{O}_{12}$ et de $\text{Ca}_3 \text{Y}_{1,95} \text{Eu}_{0,1} \text{Ge}_3 \text{O}_{12}$.

Le tableau II.2 donne la liste des raies mesurées pour $\text{Ca}_3 \text{Y}_2 \text{Ge}_3 \text{O}_{12}$ ce qui permet d'apprécier la précision des mesures.

La courbe de la figure II,5 donne la variation du paramètre avec le rayon ionique.

Les études antérieures ayant montré pratiquement qu'il y avait toujours des raies parasites, une attention particulière a été portée sur ce problème.



$\text{Ca}_3\text{Yb}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$

$\text{Ca}_3\text{Lu}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$

$\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$

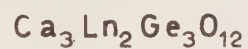
Fig: II 3 Films Debye Scherrer

Ln	Sc	Y	Dy	Ho
present travail	12,509	12,810	12,831	12,810
travaux antérieurs	12,504 **	12,805 *	12,83 *	12,81 *

Ln	Er	Tm	Yb	Lu
present travail	12,793	12,765	12,742	12,724
travaux antérieurs	12,785 *	12,765 *	12,74 *	12,73 *

Y	Y _{1,95} Eu _{0,05}	Y _{1,9} Eu _{0,1}
12,805 ***	12,812	12,814

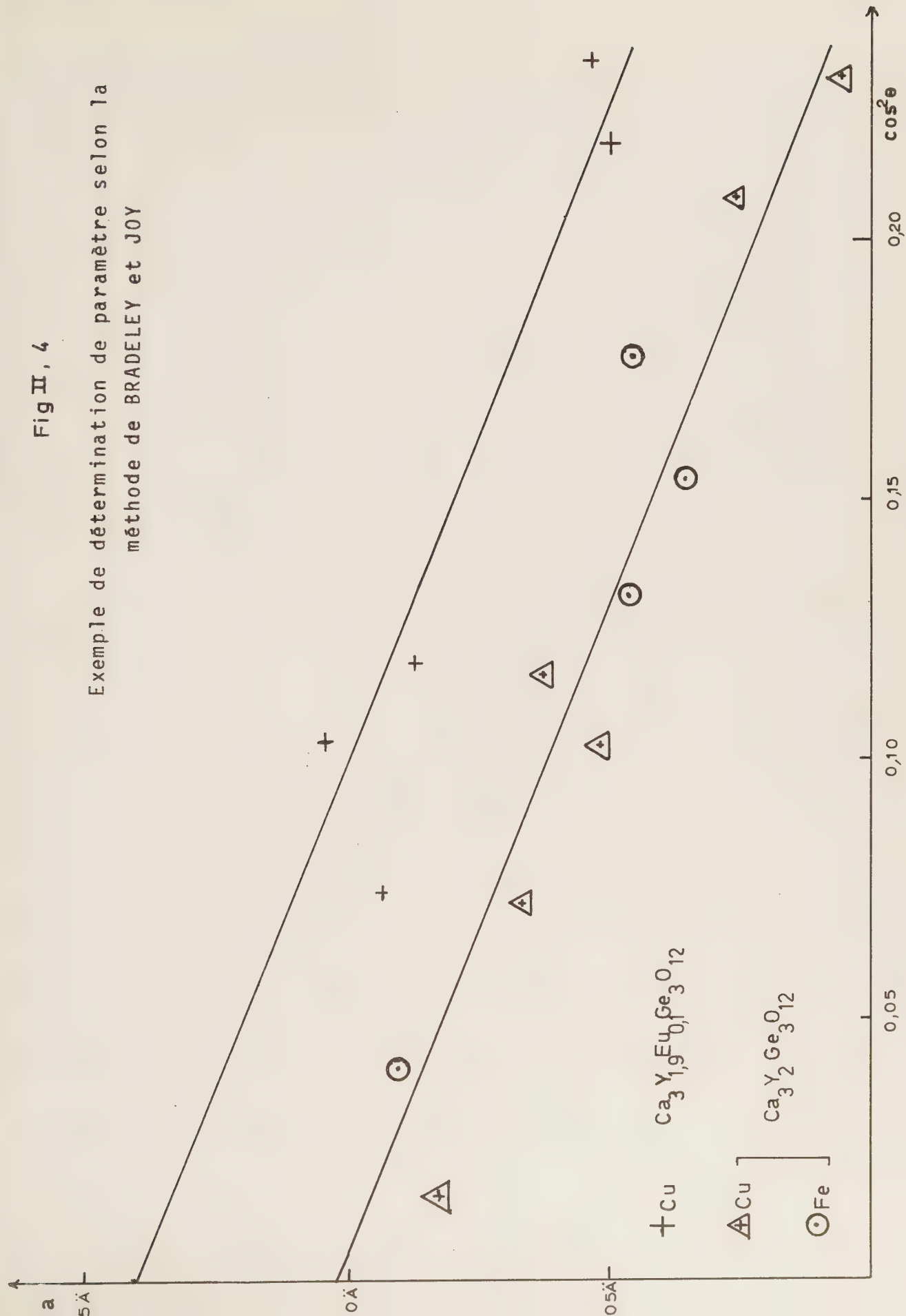
Tab : II 1
Les paramètres des grenats



ref : * : 19 ** : 16 *** : 21

Fig II, 4

Exemple de détermination de paramètre selon la
méthode de BRADELEY et JOY



en Å	I	h k l	$h^2+k^2+l^2$	a en Å
181	f	2 1 1	6	12,69
484	f	2 2 0	8	12,68
397	f	3 2 1	14	12,71
177	F	4 0 0	16	12,71
845	tF	4 2 0	20	12,72
714	f	3 3 2	22	12,73
600	tF	4 2 2	24	12,74
495	f	5 1 0	26	12,72
016	m	6 2 0	40	12,75
8419	f	4 4 4	48	12,761
7697	F	6 4 0	52	12,761
7054	tF	6 4 2	56	12,762
6221	tf	7 3 2	62	12,772
5955	m	8 0 0	64	12,764
5428	ttf	8 2 0	68	12,722
5275	tf	6 5 3	70	12,780
5050	tf	6 6 0	72	12,770
4471	ttf	7 5 2	78	12,780
4275	m	8 4 0	80	12,768
3937	m	8 4 2	74	12,773
3620	m	6 6 4	88	12,777

d en Å	I	h k l	$h^2+k^2+l^2$	a en Å
1,2916	ttf	7 7 0	98	12,786
1,1875	m	10 4 0	116	12,790
1,1678	m	10 4 2	120	12,793
1,1312	m	8 8 0	128	12,798
1,0668	m	12 0 0	144	12,802
1,0523	f	12 2 0	148	12,802
1,0384	F	12 2 2	152	12,760
0,96535	ttf	12 4 4	176	12,8068
0,95450	m	12 6 0	180	12,8059
0,94400	m	12 6 2	184	12,8050
0,92427	f	8 8 8	192	12,8070
0,91050	ttf	9 9 6	198	12,8119
0,90565	tf	10 10 0	200	12,8078
0,88798	m	12 8 0	208	12,8067
0,87973	m	14 4 0	212	12,8090
0,87155	F	14 4 2	216	12,8091
0,82005	m	12 10 0	244	12,8096
0,81329	tF	14 6 4	248	12,8077
0,80053	f	16 0 0	258	12,8085
0,78830	tf	16 2 2	264	12,8084
0,77661	F	16 4 0	272	12,8082

Tableau II, 2 - Les distances interréticulaires du grenat $\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (anticathode de cuivre).

: intensité ; f = faible, F = forte, t = très.

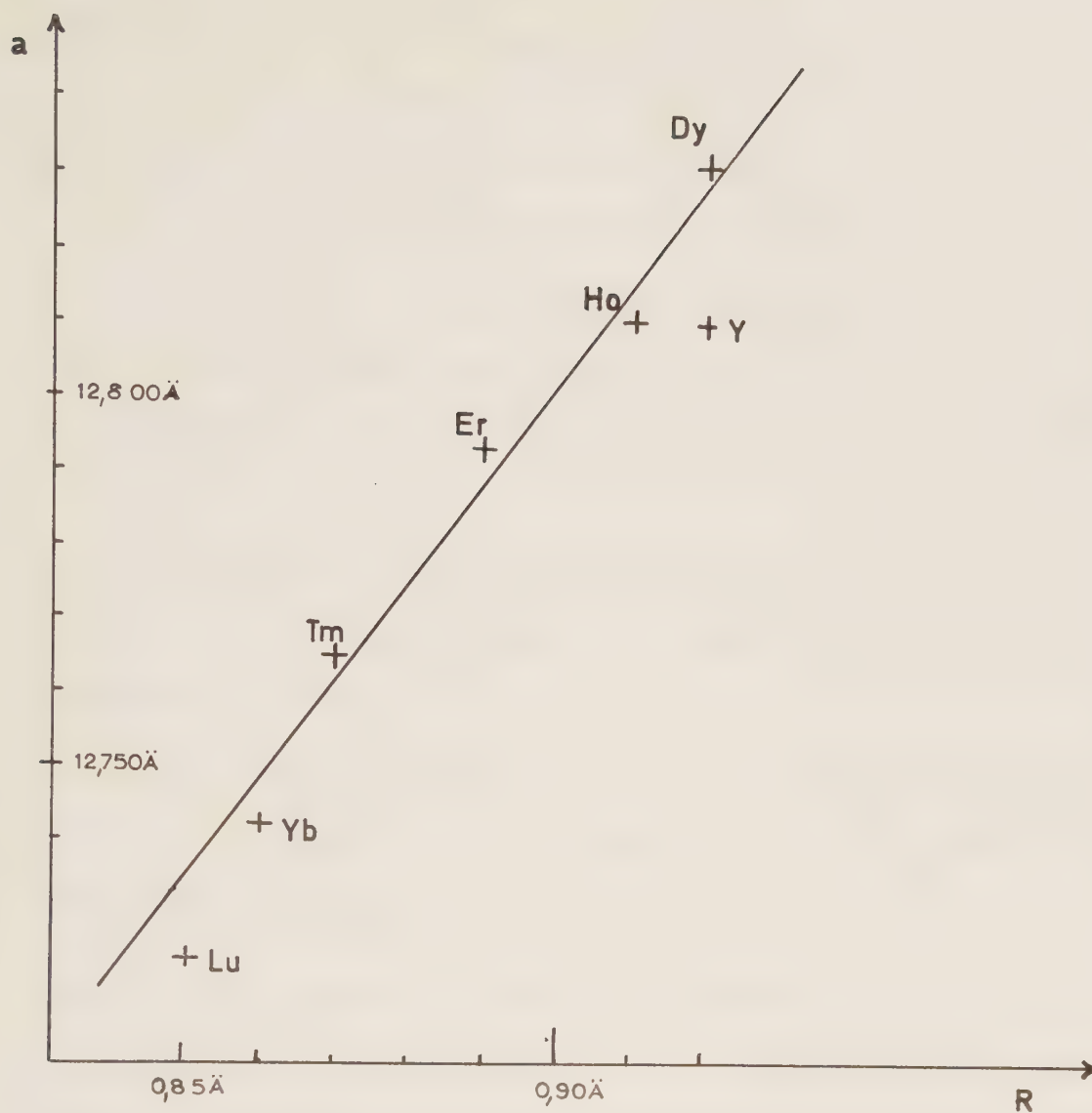


Fig : II, 5

Les paramètres des grenats $\text{Ca}_3\text{Ln}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ en fonction des rayons d'ion Ln (III).

Afin de bien voir les traces de phases d'impuretés éventuelles, les films sont légèrement surexposés. Dans ces conditions, sur 21 essais, seuls les films de $\text{Ca}_3 \text{Sc}_2 \text{Ge}_3 \text{O}_{12}$ et $\text{Ca}_3 \text{Tm}_2 \text{Ge}_3 \text{O}_{12}$ ne présentent aucune raie de phase d'impureté. Les grenats $\text{Ca}_3 \text{Ln}_2 \text{Ge}_3 \text{O}_{12}$ avec $\text{Ln} = \text{Er}, \text{Ho}$ et Dy sont les plus difficiles à obtenir en phase pure. Il apparaît plus de deux raies parasites entre les raies (400) et (420). Ceci semble devoir être rapproché du fait que les oxydes correspondants en présence de chaux donnent facilement la phase B des oxydes de terres rares (Réf. 22 et 23), d'autant plus facilement que la pression élevée abaisse la température de transformation $\text{C} \rightarrow \text{B}$ (Réf. 24 et 25).

Les films des autres essais présentent soit une raie entre les raies (400) et (420) voisine de $3 \text{ \AA}$, soit aucune, et une raie voisine de $3,53 \text{ \AA}$; l'origine de ces deux raies n'a pas été précisée.

Enfin, il est intéressant de noter que pour les échantillons $\text{Ca}_3 \text{Y}_{2-x} \text{Ln}_x \text{Ge}_3 \text{O}_{12}$, si pour $x = 2$ la phase grenat n'existe pas, pour x faible, le plus souvent $x = 0,1$, les films montrent en générale une phase moins pure que pour $x = 0$.

En conclusion, il apparaît que, malgré les conditions de synthèse particulières utilisées dans ce travail, la phase grenat $\text{Ca}_3 \text{Tr}_2 \text{Ge}_3 \text{O}_{12}$ reste difficile à obtenir pure. Cette difficulté ne doit pas être attribuée à une éventuelle vaporisation de GeO_2 ici éliminée. Il semble que cette difficulté tienne à ce que la moindre inhomogénéité, en particulier du mélange, favorise la formation de phases parasites difficiles ensuite à réduire.

Remarque 1°) - $\text{Ca}_3 \text{Y}_{1,95} \text{Eu}_{0,05} \text{Ge}_3 \text{O}_{12}$ a été synthétisé pendant un traitement de 200 heures à 800°C et 1900 bars, il y avait plus de produit n'ayant pas réagi qu'à 1200°C , ce qui rejoint les résultats de T. Isaacs (21)

2°) - la synthèse du grenat $\text{Ca}_3 \text{Tl}_2 \text{Ge}_3 \text{O}_{12}$ a été tentée sans succès à 2000 bars 700°C et 800°C .

3°) Les synthèses des grenats $\text{Ca}_3 \text{Ln}_2 \text{Ge}_3 \text{O}_{12}$ pour $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}$ ont été tentées sans succès.

II.- 4 - SYNTHÈSE DES GALLATES GRENATS

II.-4.1. Préparation

La préparation des grenats de composition $\text{Ln}_3 \text{Ga}_5 \text{O}_{12}$ ne présente pas de difficulté particulière. Keit et Roy (26) qui les premiers ont préparé ces grenats, mélangent simplement des poudres de pureté 99 % et synthétisent les grenats, soit dans un four classique dès 1240° au bout de 22 h, soit dans des conditions hydrothermales à 600° au bout de 9 jours. Toutefois, dans ces conditions, ils n'obtiennent pas une bonne cristallisation, ne donnent que peu de mesures de paramètres, la précision des mesures reste faible, entre $0,015 \text{ \AA}$ et $0,05 \text{ \AA}$.

Ces auteurs montrent, par ailleurs, l'existence d'un domaine de solubilité pour la structure grenat qu'ils étendent jusqu'à la composition $\text{Tr}_4 \text{Ga}_4 \text{O}_{12}$ pour $\text{Tr} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Y}$ lorsque la température de préparation ne dépasse pas 1460° . Au-dessus de cette température apparaît une phase inconnue.

Schneider, Roth et Waring (27a) dans leur étude, précisent les résultats de Keith et Roy. Ils préparent leurs échantillons par mélanges des poudres d'oxyde de pureté 99,9 qu'ils font réagir sous forme de pastilles obtenues à l'aide d'une pression de l'ordre de la tonne par cm^2 . De même pour Swanson et Al. (27b).

Ils n'obtiennent de réaction d'équilibre qu'à partir de 1500°C . Ils refroidissent leurs échantillons à la vitesse de 4°C par minute excepté quelques échantillons trempés. Ils donnent les paramètres avec le millième d'angstrom sans indiquer apparemment la précision de leurs mesures.

Ils montrent également l'existence d'un domaine de solution solide du type grenat entre les compositions $\text{Tr}_3 \text{Ga}_5 \text{O}_{12}$ et $\text{Tr}_{3+x} \text{Ga}_{5-x} \text{O}_{12}$ avec $0 \leq x < 1$ x varie avec Ln et n'atteint jamais la valeur 1 ; pour Y, ils trouvent $0 \leq x \leq 0,76$, pour Er $0 \leq x \leq 0,64$, pour Sm et Eu $0 \leq x \leq 0,20$.

Geller (28) qui imagine difficilement l'existence d'ion Ln dans le site octaédrique, a également repris l'étude du domaine de solubilité de la phase grenat pour le système $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{Ga}_2\text{O}_3$, il retrouve pratiquement les résultats de Schneider et Al..

Pour la composition $\text{Tr}_4 \text{Ga}_4 \text{O}_{12}$, Schneider et Al. trouvent la phase grenat plus la phase $\text{Tr}_3 \text{Ga}_3 \text{O}_9$ qu'ils caractérisent en donnant les d_{hkl} observés pour $\text{Ln} = \text{Gd}$. Ce dernier résultat est retrouvé pour le système $\text{Er}_2\text{O}_3 - \text{Ga}_2\text{O}_3$ par Brusset et Al. (29). Ces auteurs mélangent les poudres sans les fritter et obtiennent la réaction complète à 1500° au bout de 20 h, mais la précision de leurs mesures aux rayons X $0,015 \text{ \AA}$ montre une qualité cristalline médiocre.

L. Suchow et Al. (30) préparent également une série de gallates mais de formule générale $\text{Nd}_3 \text{Ln}_2 \text{Ga}_3 \text{O}_{12}$. Ils partent du mélange des poudres non frittées qu'ils portent à 1500° C pendant 3 h, plus 5 h avec broyage entre les deux. La phase grenat est rarement pure et la précision de leurs mesures aux rayons X, le centième d'angstrom, semble indiquer une qualité cristalline moyenne.

L'analyse des conditions expérimentales des travaux antérieurs, indique donc que dans les conditions habituelles de pression, les gallates grenats doivent être préparés à 1500° C environ en ayant soin de pastiller le mélange des poudres avec une pression de l'ordre de la tonne par cm^2 pour obtenir une bonne cristallisation.

L'installation haute pression permettant de travailler à chaud sous pression, la synthèse des gallates grenats a été étudiée à 1200° C et 2000 bars.

Les essais ont porté sur les grenats ou les compositions suivantes :

Les grenats $\text{Tr}_3 \text{Ga}_3 \text{O}_{12}$ avec $\text{Ln} = \text{Sm-Eu-Tb-Er-Y}$ et

$$\text{Tr}_3 =; \text{Y}_{2,9} \text{Eu}_{0,1} - \text{Y}_{2,9} \text{Sm}_{0,1} - \text{Y}_{2,9} \text{Tb}_{0,1}$$

Le système $(3+x) \text{Y}_2 \text{O}_3 - (5-x) \text{Ga}_2 \text{O}_3$ avec $0 \leq x \leq 1$ et pour l'étude optique

$3 \text{Y}_2 \text{O}_3$ a été remplacé par $2,9 \text{Y}_2 \text{O}_3 - 0,1 \text{Eu}_2 \text{O}_3$

Le système $(3+x) \text{Er}_2 \text{O}_3 - (5-x) \text{Ga}_2 \text{O}_3$ pour $x = 0$; $x = 0,6$ et $x = 1$.

La préparation proprement dite des gallates est très semblable à celle des gemmates, simplifiée par la suppression de la décarbonatation.

L'oxyde Ga_2O_3 est donné à 99,9 % ; cet oxyde traité à 800°C pendant une nuit subit une perte de poids inférieure à 2 pour mille, il est par suite employé directement.

Pour le gallate de Terbium, la réaction a lieu à partir de Tb_4O_7 , la réduction à l'état trivalent est obtenue par l'hydrogène diffusant à travers la capsule en platine. Après traitement thermique, le corps, une fois broyé, est blanc mais moins blanc que $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ ou $\text{Eu}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$.

Le traitement thermique des échantillons enfermés dans une capsule en platine est semblable à celui des germanates grenats ; montée rapide jusqu'à 800°C , montée en 12 h de 800°C à 1200°C , 40 h à 1200°C et 2000 bars, puis descente : soit lente 1200°C à 800°C en 12 h, suivie d'un arrêt du courant électrique, soit rapide, à 80°C par minute dès 1200°C , par coupure du courant électrique.

II.-4.2 - L'analyse aux Rayons X

a) Les grenats $\text{Tr}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$

L'analyse aux rayons X pour la composition $3\text{Tr}_2\text{O}_3 - 5\text{Ga}_2\text{O}_3$ montre la phase grenats pure, très bien cristallisés dont la mesure des angles de diffraction permet la détermination précise des paramètres reportés dans le tableau II,3.

b) Le système $(3+x)\text{Y}_2\text{O}_3 - (5-x)\text{Ga}_2\text{O}_3$

L'analyse aux rayons X d'échantillons de composition $(3+x)\text{Y}_2\text{O}_3 - (5-x)\text{Ga}_2\text{O}_3$, dopés ou non, traités 40 h à 1200°C puis refroidis rapidement $80^\circ/\text{minute}$, montre une phase grenat pure pour $0,3 \leq x \leq x_1$, - fig.II,6 tableau II,4 - x_1 représente une valeur limite au-dessus de laquelle il apparaît une autre phase; d'après l'étude de Schneider, ⁽²⁷⁾ cette phase a la composition Y_3GaO_6 . A 1200°C , x_1 est légèrement inférieur à 0,6. Comme le montre la figure II,6 le paramètre a de cette phase grenat varie peu avec x , ce qui fait apparaître une discontinuité entre le paramètre

Réf	Y	Sm	Eu	Tb	Er
	12,2755	12,441	12,410	12,345	12,251
	12,275	12,434	12,403		12,254

Tableau II, 3 - Les paramètres des grenats
 $\text{Ln}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ en Angström.

$10x$	0	1	2	3	4	6
Y_3	12,2755	12,279	12,279			
		12,311	12,317	12,353	12,355	12,355
$\text{Y}_{2,9}\text{Eu}_{0,1}$	12,279	12,280*				
		12,36*		12,359	12,363	12,364

Tableau II, 4 - Les paramètres des grenats
 $\text{Y}_{3+x}\text{Ga}_{5-x}\text{O}_{12}$ et $\text{Y}_{2,9+x}\text{Eu}_{0,1}\text{Ga}_{5-x}\text{O}_{12}$ en Angström.
 Refroidissement rapide * Refroidissement lent.

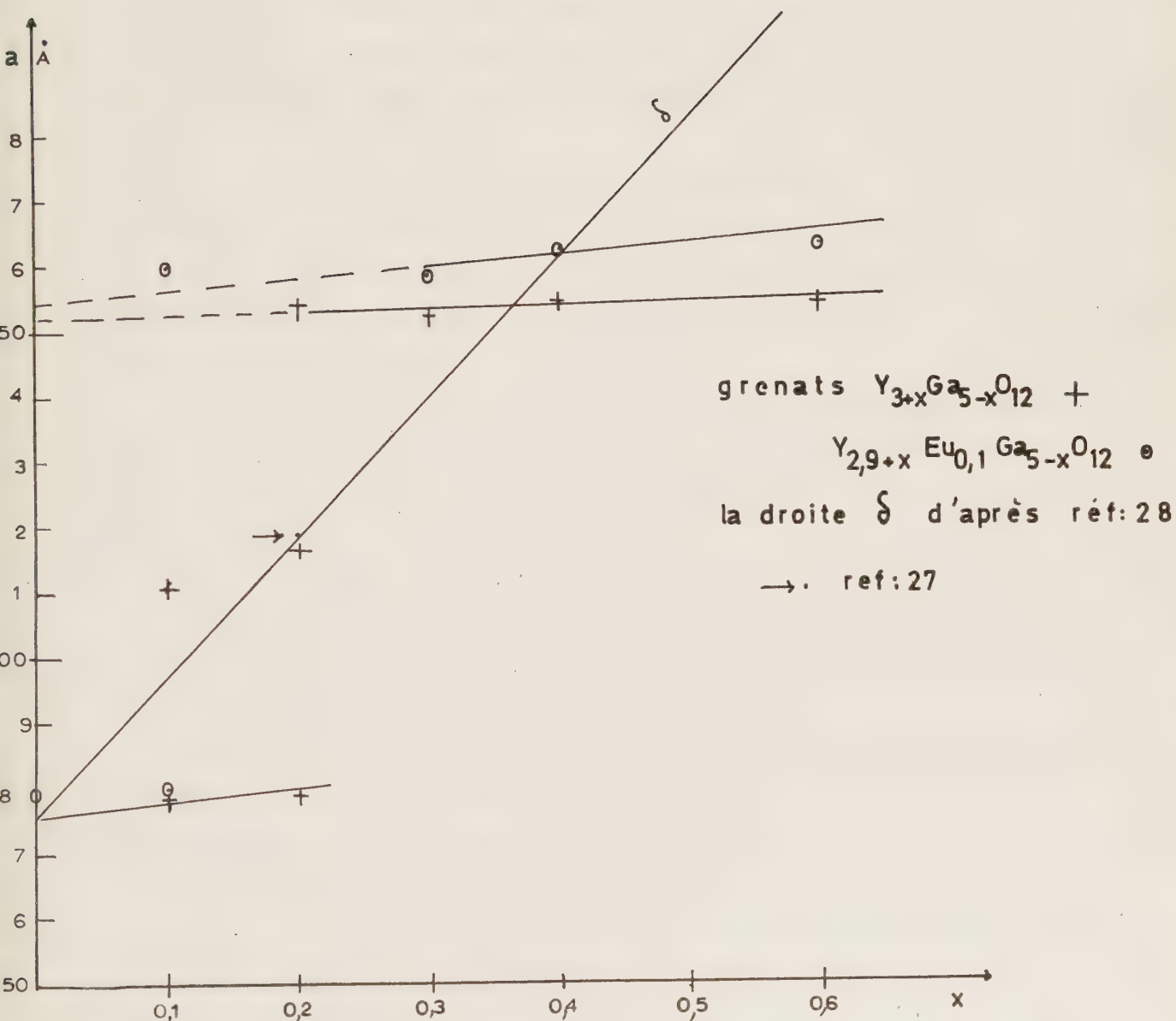


Figure II, 6 - Variation en fonction de x du paramètre des garnats $Y_{3+x}Ga_{5-x}O_{12}$ et $Y_{2,9+x}Eu_{0,1}Ga_{5-x}O_{12}$

$a = 12,276 \text{ \AA}$ de $Y_3 Ga_5 O_{12}$ et les valeurs de $a \neq 12,350 \text{ \AA}$ pour $0,3 < x < 0,6$. La stabilité de ces grenats $Y_{3+x} Ga_{5-x} O_{12}$ n'est pas très grande, les échantillons avec $x \gg 0,3$ présentent des raies de film rayons X moins nettes que celles d'un échantillon avec $x = 0$ traité simultanément.

Pour $x = 0,2$, le diagramme de poudre donne des raies en retour très larges, la raie $h^2 + k^2 + l^2 = 248$ a $4,2 \text{ mm}$ de largeur, mais en fait on distingue assez bien trois raies ; les deux bords donnent respectivement $d = 0,784 \text{ \AA}$, et $d = 0,780 \text{ \AA}$, et une troisième raie, la plus nette, avec $d = 0,782 \text{ \AA}$. A ces trois raies correspondent les paramètres $a_1 = 12,35 \text{ \AA}$, $a_2 = 12,35 \text{ \AA}$ et $a_3 = 12,32 \text{ \AA}$.

Pour $x = 0,1$, le diagramme de poudre est à nouveau plus net. L'on observe un système de raies facile à pointer qui correspond aux paramètres $a = 12,279 \text{ \AA}$. Les raies en retour sont toutefois accompagnées d'un voile noir vers les faibles angles qui les élargit sensiblement, pour $h^2 + k^2 + l^2 = 248$, la raie à 2 mm de largeur.

En rapprochant ces résultats de ceux obtenus antérieurement, il semble possible de proposer l'interprétation suivante : Gellers qui travaille à 1500°C obtient une variation linéaire du paramètre avec x car les échantillons sont trempés. (La droite δ de la figure II,6).

La valeur du paramètre $a = 12,320 \text{ \AA}$ pour $x = 0,2$ de Geller correspond sensiblement à celle de Schneider. $a = 12,318 \text{ \AA}$ est justement celle qui correspond aux raies les plus nettes sur le diagramme de notre échantillon.

Ceci permet d'expliquer nos résultats ainsi :

Le refroidissement de 80°C par minute n'étant pas suffisamment rapide pour x voisin de $0,2$, la phase grenat G unique pour $T \gg 1200^\circ\text{C}$ se scinde au refroidissement en deux phases : l'une $G_1 (Y_{3+\xi} Ga_{5-\xi} O_{12})$ avec ξ petit, et l'autre $G_2 (Y_{3+x-1-\xi} Ga_{5-x-1+\xi} O_{12})$ avec ξ petit.

Pour $0,3 \leq x \leq x_1$, seules la phase G_2 est observable avec la vitesse de refroidissement de 80°C par minute.

Pour $0 \leq x < 0,2$ la phase G très instable donne naissance à la phase G_1 classique et à une phase grenat mal cristallisée.

Cette interprétation est confirmée par l'étude des diagrammes de poudre des échantillons refroidis lentement (de 1200°C à 800°C en 12 H). En effet les films rayons X montrent un double système de raies grenats particulièrement nettes sur les échantillons $3,6 \text{ Y}_2 \text{O}_3 - 4,4 \text{ Ga}_2 \text{O}_3$ dopés ou non. Ce double système conduit aux paramètres $a = 12,276$ et $a = 12,354$. A chaque raie double est en plus associé un voile noir qui les réunit et rend la lecture un peu délicate.

Enfin, pour cette composition, la phase $\text{Y}_3 \text{GaO}_6$ à peine visible pour les échantillons trempés est, dans ce cas, nettement plus abondante. Ceci montre en plus que la phase $\text{Y}_3 \text{GaO}_6$ précipite à partir de la phase $\text{Y}_{3+x} \text{Ga}_{5-x} \text{O}_{12}$ et, par suite, que la limite de solubilité de la phase grenat décroît avec la température.

c) Le système $(3+x) \text{Er}_2 \text{O}_3 - (5-x) \text{Ga}_2 \text{O}_3$

Le système $(3+x) \text{Er}_2 \text{O}_3 - (5-x) \text{Ga}_2 \text{O}_3$ étudié pour les compositions $x = 0,0$; $x = 0,6$; $x = 1,0$ montre un comportement comparable à celui du système avec l'oxyde d'Yttrium.

Toutefois, l'étude de ce système est rendue difficile par des problèmes de stabilité de phase. Ainsi l'échantillon $3,6 \text{Er}_2 \text{O}_3 - 4,4 \text{Ga}_2 \text{O}_3$ refroidi à 80°C par minute, donne des raies larges, en retour. Sur film avec anticathode de fer, la raie avec $h^2 + k^2 + l^2 = 152$ a plus de 2 mm de largeur et la $k\alpha_1$ ne se distingue pas de la $k\alpha_2$. Par contre, si l'on mesure la position du bord des raies correspondant aux faibles angles, l'ensemble des mesures donne un paramètre relativement précis avec $a = 12,320 \pm 0,003 \text{ \AA}$. Par ailleurs, la phase $\text{Er}_2 \text{O}_3$ se distingue nettement sur l'échantillon trempé pour cette composition.

D'autre part, pour la même composition traitée à 1200°C, puis refroidie lentement, l'on trouve les raies du grenat $\text{Er}_3 \text{Ga}_5 \text{O}_{12}$ $a = 12,251 \text{ \AA}$, accompagnées d'un voile noir vers les faibles angles et dont le bord correspond à un grenat de paramètre $a = 12,317 \text{ \AA}$ soit sensiblement la même valeur que sur l'échantillon refroidi rapidement.

Il apparaît donc qu'à cette composition, la phase grenat, ayant un excès d'Erbium, est moins stable que son homologue avec l'Yttrium.

II.5 - CONCLUSION

Les trois études de synthèses qui viennent d'être exposées montrent l'intérêt et les possibilités qu'offrent les essais de synthèses sous pressions élevées. Les essais de synthèse du grenat de fer thallium, d'une part, montrent avec quasi-certitude que ce corps n'existe pas; d'autre part, ils ont conduit à mettre en évidence la diffusion de l'hydrogène à travers la paroi métallique de la capsule, diffusion qu'il a été possible d'exploiter dans les synthèses avec réduction pour les gallates de terbium. Cette technique a permis de montrer que les difficultés de synthèse des germanates grenat ne venaient pas uniquement de problèmes de vaporisation de l'oxyde Ge O_2 mais de réactions annexes, difficiles à éviter.

Enfin, la synthèse des gallates grenats a pu être réalisée aisément à 1200°C au lieu de 1500°C . L'étude des systèmes $(3+x) \text{Ln}_2 \text{O}_3 - (5-x) \text{Ga}_2 \text{O}_3$ pour $\text{Ln} = \text{Y}$ ou Er a fait apparaître des problèmes de stabilité et de phases qui montrent l'intérêt d'une étude plus détaillée afin de bien préciser l'étendue du domaine de la phase grenat.

CHAPITRE III

ETUDES DES SPECTRES DE FLUORESCENCE DE L'EUROPIUM, DU TERBIUM ET DU SAMARIUM DANS LES GRENATS $\text{Ca}_3 \text{Y}_2 \text{Ge}_3 \text{O}_{12}$ et $\text{Y}_{3+x} \text{Ga}_{5-x} \text{O}_{12}$, MONTRANT L'ENVIRONNEMENT OCTAEDRIQUE DE L'ION Ln DANS LES GRENATS $\text{Ca}_3 \text{Tr}_2 \text{Ge}_3 \text{O}_{12}$

Afin de déterminer le ou les sites cristallographiques occupés par les ions Tr dans les grenats $\text{Ca}_3 \text{Tr}_2 \text{Ge}_3 \text{O}_{12}$, dont la synthèse a été étudiée au chapitre précédent, nous avons effectué l'étude des spectres de fluorescences des grenats suivants : $\text{Ca}_3 \text{Y}_{1,9} \text{Ln}_{0,1} \text{Ge}_3 \text{O}_{12}$ et $\text{Y}_{2,9} \text{Ln}_{0,1} \text{Ga}_5 \text{O}_{12}$ où $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}$ ou Sm , et de quelques grenats du type $\text{Y}_{2,9+x} \text{Eu}_{0,1} \text{Ga}_{5-x} \text{O}_{12}$ pour $0 \leq x \leq 0,6$ aux températures de 300°K et 77°K .

III.1 - CONDITIONS EXPERIMENTALES

La poudre polycristalline est collée sur une plaquette de verre, en couche bien homogène, à l'aide d'un vernis. Les échantillons sont éclairés par réflexion à l'aide d'une lampe à vapeur de mercure. Pour les échantillons dopés au samarium, la lampe est munie d'un verre de Wood laissant passer la radiation $3650 \text{ \AA}$, pour les échantillons dopés à l'Europium et au terbium, la lampe est munie d'un filtre interférentiel dont la bande passante est centrée sur $2560 \text{ \AA}$.

Les spectres sont photographiés avec un spectographe "Huet B II" à plaque.

L'analyse des photographies des spectres est effectuée par enregistrement à l'aide d'un micro-densitomètre Vassy C.D.C. ou Joyce.

La détermination des longueurs d'onde des raies des spectres est effectuée à l'aide d'un spectro-projecteur par comparaison à des clichés de référence d'un spectre d'arc au fer.

La précision dans la détermination des longueurs d'onde des raies est de l'ordre de $2 \text{ \AA}$ dans le rouge où l'on a de 3 à $3,5 \text{ \AA}$ par mm, et de $1 \text{ \AA}$ dans la zone du vert du Terbium où l'étalement est de l'ordre de $1,5$ à $2 \text{ \AA}$ par mm.

Les Figures III 2,1,4,5,6, donnent les spectres de fluorescence des grenats

$\text{Ca}_3 \text{Y}_{1,9} \text{Ln}_{0,1} \text{Ge}_3 \text{O}_{12}$, $\text{Y}_{2,9} \text{Ln}_{0,1} \text{Ga}_5 \text{O}_{12}$ avec $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}$ ou Sm

et $\text{Y}_{3,3} \text{Eu}_{0,1} \text{Ga}_{4,6} \text{O}_{12}$ pour les transitions les plus fortes .

Les tableaux III 1-2-3-4, donnent les longueurs d'ondes et les énergies correspondantes des différentes composantes Stark de chaque transition repérées suivant la notation Russell-Saunders $^{2S+1} L_J$

Dans cette notation, L repère la résultante vectorielle du moment orbital des différents électrons couplés entre eux. S repère la résultante vectorielle du spin des différents électrons couplés entre eux. J repère la somme vectorielle de ces deux vecteurs.

III.2 - METHODE EXPERIMENTALE

Le but de l'étude optique entreprise ici est de déterminer si le site cristallin occupé par l'ion Ln dans les grenats $\text{Ca}_3 \text{Tr}_2 \text{Ge}_3 \text{O}_{12}$ est le site octaédrique et lui seul. Pour atteindre ce but, nous chercherons, d'une part, si le site cristallin occupé par l'ion Y dans chacun des grenats $\text{Ca}_3 \text{Y}_2 \text{Ge}_3 \text{O}_{12}$ et $\text{Y}_3 \text{Ge}_5 \text{O}_{12}$ dopé est unique, d'autre part, s'il est différent suivant le grenat.

Dans cette éventualité, puisque Y occupe le site dodécaédrique dans le grenat $\text{Y}_3 \text{Ga}_5 \text{O}_{12}$, il occupe nécessairement le site octaédrique dans le grenat $\text{Ca}_3 \text{Y}_2 \text{Ge}_3 \text{O}_{12}$. Le site tétraédrique n'est pas pris en considération, du fait des courtes distances métal oxygène de ce site.

Enfin, nous verrons ce qui peut être dit des grenats $Y_{3+x}Ga_{5-x}O_{12}$.

A cette fin, nous étudierons plus particulièrement la fluorescence de l'Europium dont l'analyse est la plus simple. L'étude de la fluorescence du Terbium et du Samarium, plus délicate, sera faite ensuite.

L'identification des différentes composantes Stack d'une même transition a été effectuée par comparaison à un travail antérieur : pour l'Europium, le travail de Koningstein (31) sur le gallate $Y_3Ga_5O_{12}$ dopé et dont nos résultats concordent avec les siens ; pour le Terbium, le travail de J.P. Denis et J. Loriais (32) sur les phosphates de cerium et de cerium-lanthane dopés ; pour le Samarium, le travail de M.S. Magno et G.H. Dieke sur le $SmCl_3$ (33) et le travail de H.F. Rast, J.L. Fry et H.H. Caspers sur $LaF_3 : Sm$. (34)

III.3 - ETUDES DE LA FLUORESCENCE DES GRENATS $Ca_3Y_{2-x}Eu_xGe_3O_{12}$

L'étude de la synthèse des grenats $Ca_3Tr_2Ge_3O_{12}$ a montré qu'il était difficile d'obtenir une phase pure. Pour le grenat $Ca_3Y_2Ge_3O_{12}$, cette difficulté est augmentée lorsqu'on remplace une partie de l'Yttrium par de l'Europium, probablement parce que l'Europium ne donne pas la phase $Ca_3Eu_2Ge_3O_{12}$. Ces difficultés de synthèse conduisent à étudier l'influence de la pureté de la phase $Ca_3Y_{2-x}Eu_xGe_3O_{12}$ sur le spectre de fluorescence de l'Europium.

L'observation du spectre du grenat $Ca_3Y_{1,9}Eu_{0,1}Ge_3O_{12}$, Figure III,1, montre une raie à 5949 Å pour $T = 300^\circ K$ avec un pied très large vers les longueurs d'ondes plus grandes. A $77^\circ K$, cette raie a presque disparu dans le pied de la raie à 5962 Å. Il existe également à cette température une raie à 5934 Å et une raie à 5994 Å. L'on remarque enfin que la raie à 6110 Å est plus intense à $300^\circ K$ que la raie à 6090 Å, et plus faible à $77^\circ K$.

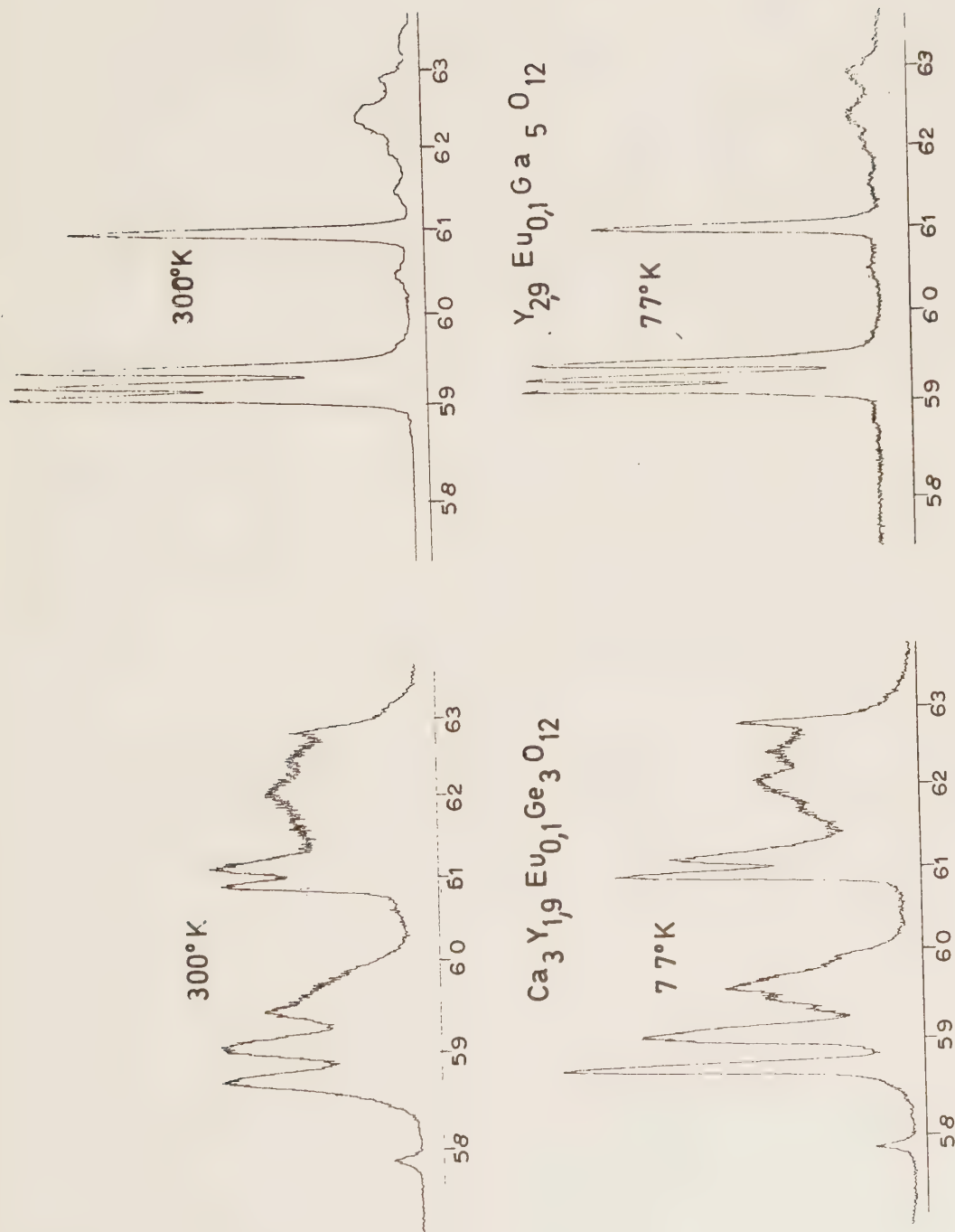


Fig: III 1 Fluorescence de l'euporium. unité 100 Å

Compte tenu du fait que la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ ne peut posséder plus de trois composantes Stark, ces diverses observations laissent supposer qu'au spectre étudié se superpose celui d'une phase étrangère. La phase étrangère la plus vraisemblable est celle de l'oxyde $Y_2O_3 : Eu$, avec éventuellement, de l'oxyde de calcium dissous. Aussi, le spectre optique de l'oxyde $Y_{1,9} Eu_{0,1} O_3$ a été comparé à celui du grenat. Cette comparaison montre que le spectre de l'oxyde d'Yttrium dopé possède les raies principales 6110 Å, 5999 Å, 5934 Å et 5874 Å qui existent également dans le spectre du grenat. Mais le fait le plus remarquable est la très forte intensité de fluorescence de l'oxyde d'Yttrium dopé.

Ainsi, pour obtenir à 6110 Å des noircissements équivalents avec celui du spectre du germanate $Ca_3 Y_{1,9} Eu_{0,1} Ge_3 O_{12}$, le rapport des temps de pose est de l'ordre de 50, les autres conditions de pose étant approximativement identiques, tandis que ce rapport est inférieur à 10 à 77° K.

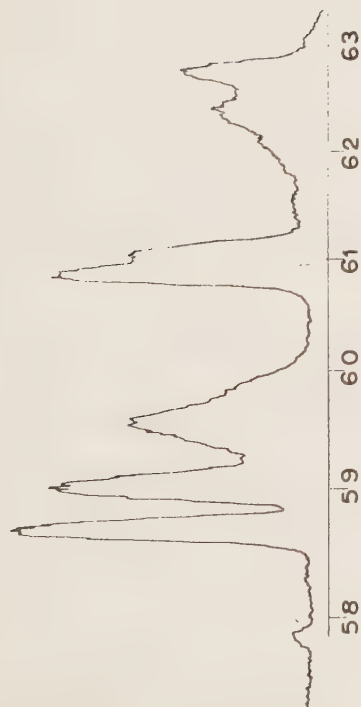
Par suite, de très faibles quantités d'oxyde d'Yttrium dopé ayant éventuellement dissous de l'oxyde de calcium, suffisent pour que l'on observe la superposition des deux spectres et que l'intensité respective des raies de chaque spectre varie sensiblement avec la température.

Il apparaît donc probable que les raies à 6110 Å, 5994 Å et 5934 Å n'appartiennent pas au spectre des grenats $Ca_3 Y_2 Ge_3 O_{12} : Eu$; la raie à 5871 Å est trop intense pour ne pas appartenir au spectre. Pour corroborer ce début d'identification et déterminer l'appartenance de la raie à 5949 Å, nous avons alors comparé les spectres optiques pris à 3000° K et 77° K, d'une part de trois échantillons $Ca_3 Y_{1,9} Eu_{0,1} Ge_3 O_{12}$ de pureté aux rayons X variable, d'autre part des grenats $Ca_3 Y_{2-x} Eu_x Ge_3 O_{12}$ pour $x = 0,05 - 0,1 - 0,2$. (Fig.III.2).

Label	Y_2O_3	$Ca_3Y_2Ge_3O_{12}$		$Y_3Ga_5O_{12}$		$Y_{3,4}Ga_{4,6}O_{12}$	Y_3GaO_6
Unités	Å	Å	cm^{-1}	Å	cm^{-1}	Å	Å
$7F_0$	5 806	5 789	17 274				
	5 819					5 803	5 802
$7F_1$	5 874	5 871	17 033			5 871 f	5 870
		5 907	16 929	5 912	16 915	5 907	5 913
	5 930	(5 934) f	(16 852)	5 924	16 880	5 923	5 924
		(5 949)	(16 810)	5 940	16 835	5 940	5 943
	5 966 F	5 962	16 773				5 958
$7F_2$	5 999	(3 994) f	(16 683)				5 994
		6 090	16 420	6 095	16 407	6 095	6 101
	6 110	(6 110)	(16 367)				6 118
	6 124					6 129 f	6 130
	6 144						
Bandes	6 166						6 166
		6 204	16 117				
	6 229	6 242	16 021	6 231 F	16 049	6 234	
	6 267	6 276	15 934	6 282 F	15 918	6 280	6 280
	6 213					6 303	6 298

Tableau III, 1 - Fluorescence de l'euporium à 77°K - Position des différentes transitions depuis $5D_0$, observées dans les spectres de fluorescence des grenats $Ca_3Y_2Ge_3O_{12}$, $Y_3Ga_5O_{12}$, $Y_{3,4}Ga_{4,6}O_{12}$ de l'oxyde Y_2O_3 et du composé Y_3GaO_6 .
f = intensité faible, les parenthèses indiquent les raies n'appartenant pas ou probablement pas au spectre de $Ca_3Y_2Ge_3O_{12}$: Eu

$x = 0,1$ capsule male fermée



$x = 0,1$

$x = 0,2$

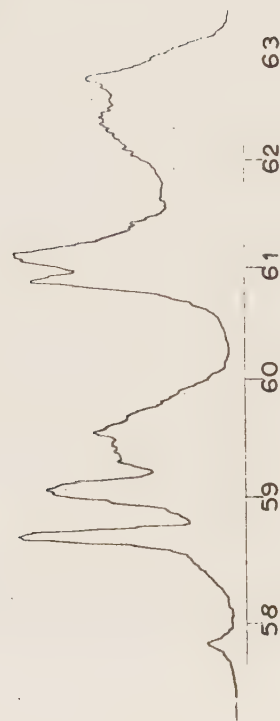
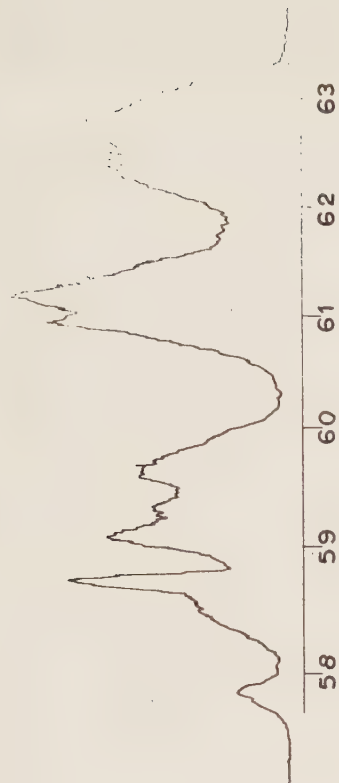


Fig: III 2 Fluorescence de l'euporium unité 100 Å

Grenats $\text{Ca}_3\text{Y}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Ge}_3\text{O}_{12}$

$T = 77^\circ\text{K}$

Ceci permet de constater que les raies d'impuretés ont des intensités essentiellement variables comparées aux raies du spectre du grenat.

De cette étude, il apparaît alors que les raies à $5934 \text{ \AA}$, $5949 \text{ \AA}$, $5994 \text{ \AA}$ n'appartiennent pas au spectre des grenats $\text{Ca}_3 \text{Y}_{2-x} \text{Eu}_x \text{Ge}_3 \text{O}_{12}$. Il en est probablement de même de la raie à $6110 \text{ \AA}$; toutefois, cette raie forte qui provient d'une phase d'impureté très fluorescente peut éventuellement masquer une faible composante Starck du grenat. Quant à la bande de $6140 \text{ \AA}$ à $6276 \text{ \AA}$, il est probable que seule la raie à $6276 \text{ \AA}$ appartient au spectre du grenat.

III.4 - DETERMINATION DU SITE DE L'ION Tr DANS LES GRENATS $\text{Ca}_3 \text{Tr}_2 \text{Ge}_3 \text{O}_{12}$ PAR COMPARAISON DES SPECTRES DE FLUORESCENCE DE L'EUROPIUM DANS LES GRENATS $\text{Ca}_3 \text{Y}_2 \text{Ge}_3 \text{O}_{12}$ et $\text{Y}_3 \text{Ga}_5 \text{O}_{12}$.

Pour le grenat $\text{Ca}_3 \text{Y}_2 \text{Ge}_3 \text{O}_{12} : \text{Eu}$, la transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ est observable (Fig. III.1). La position de cette transition à $5784 \text{ \AA}$ correspond à une énergie de 17289 cm^{-1} ; ceci comparé à la valeur de $5803 \text{ \AA}$ soit 17233 cm^{-1} pour

$\text{Y}_3 \text{Ga}_5 \text{O}_{12} : \text{Eu}$ donné par Konningstein, permet déjà d'affirmer que dans les grenats $\text{Ca}_3 \text{Tr}_2 \text{Ge}_3 \text{O}_{12}$ l'ion Tr occupe, au moins en partie, un site différent de celui qu'il occupe dans les grenats $\text{Tr}_3 \text{Ga}_5 \text{O}_{12}$.

De plus, l'énergie relativement élevée associée à cette transition pour le germanate grenat, indique un état de valence à caractère ionique très marqué. En effet, les spectres des éléments des terres rares dans un champ cristallin sont plus au moins déplacés vers le rouge suivant le cristal considéré.

Cet effet, découvert par Ephraïm en 1926, ⁽³⁵⁾ appelé par Jorgensen "l'effet néphélauxétique", est interprété par celui-ci comme dû à une contribution covalente dans l'état de valence des ions trivalents Ln (36 à 39).

Depuis, d'autres travaux ont repris l'étude de l'effet néphélauxétique :

P. Caro et J. Derouet (40) pour le spectre du Néodyme et, très récemment,

C. Linares (41) pour l'ion Europium et dont la figure III.3 est inspirée.

Dans cette échelle d'ionicté, il est remarquable que la transition

$^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ pour les grenats $Ca_3 Y_2 Ge_3 O_{12}$: Eu révèle un état de valence de l'ion trivalent Europium particulièrement ionique.

L'existence et la position de la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ montre que l'ion Tr des grenats $Ca_3 Tr_2 Ge_3 O_{12}$ occupe, au moins en partie, un site différent de celui qu'il occupe dans le grenat $Tr_3 Ga_5 O_{12}$. Pour montrer que ce site est le seul, considérons les composantes Stark de la zone spectrale de la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$. L'étude faite au paragraphe précédent a montré que ces composantes sont les raies à 5871 Å, 5907 Å et 5962 Å. Trois composantes représentent la levée de dégénérescence complète de la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ de l'ion libre comme dans le cas du grenat $Y_3 Ga_5 O_{12}$: Eu. Si donc, dans le germanate grenat, il y avait mélange des sites octaédrique et dodécaédrique, cela voudrait dire qu'il y aurait superposition des composantes dues à une levée de dégénérescence identique, cela n'est pas possible.

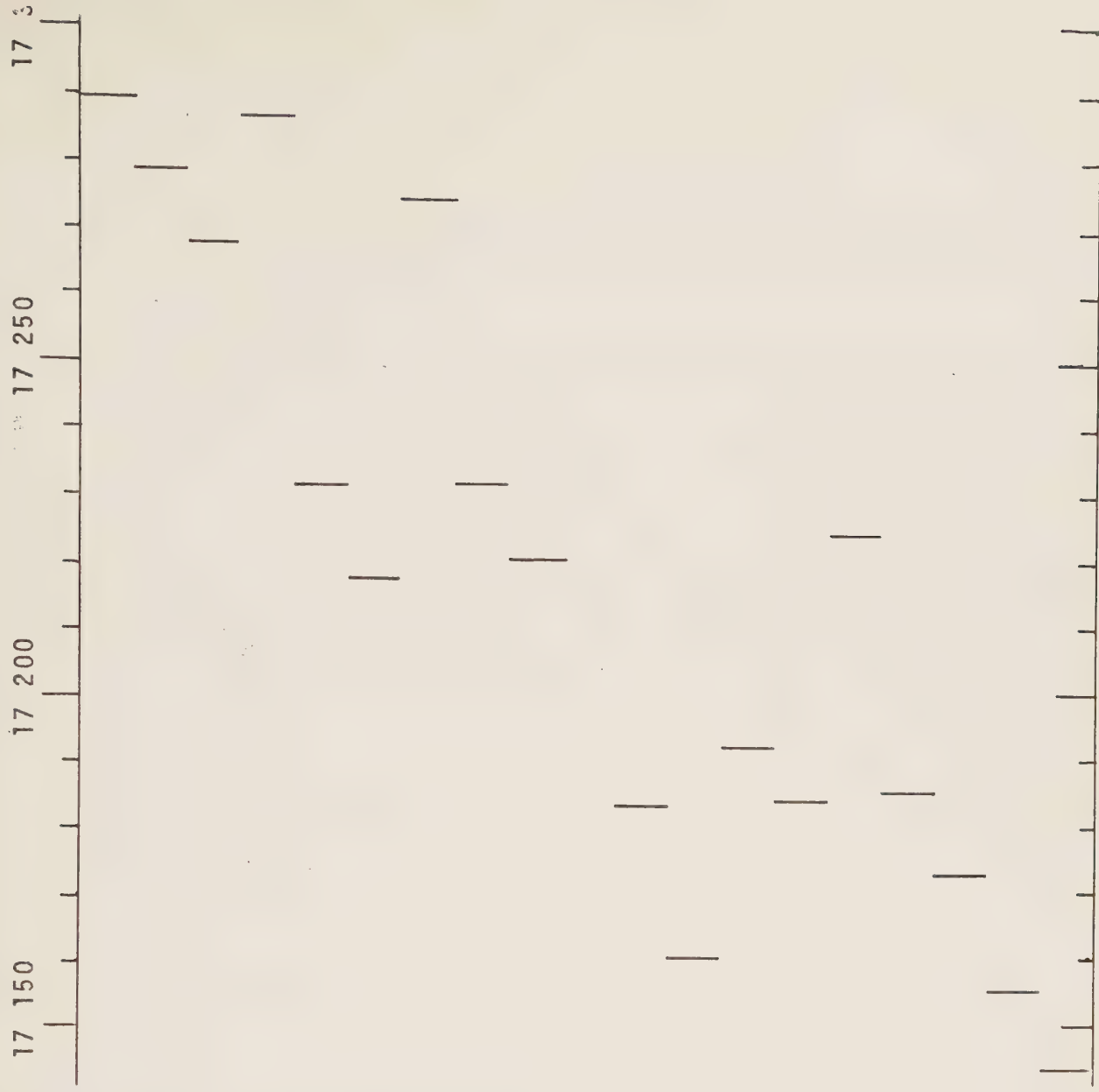
D'ailleurs, le rapport ρ des différences d'énergie entre la raie médiane et celles qui l'entourent, donne pour le germanate $\rho(Ge) \neq 1,5$ et pour le gallate $\rho(Ga) \neq 1$.

Il faut donc conclure, au vu des spectres des deux grenats $Y_{2,9} Eu_{0,1} Ga_5 O_{12}$ et $Ca_3 Y_{1,9} Eu_{0,1} Ge_3 O_{12}$, que l'ion Ln de ces grenats occupe respectivement le site dodécaédrique uniquement et le site octaédrique uniquement.

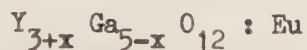
Structure type	Crystal	Ref.	5D_0 - 7F_0
YF ₃	EuF ₃	42	17 289,6
CaF ₂	CdF ₂	43	17 278,6
Y(OH) ₃	LaCl ₃	44	17 267,3
PbFC1	LaOCl	45	17 286
PbFC1	GdOCl	45	17 231
PbFC1	YOC1	45	17 217
Grenat	Ca ₃ Y ₂ Ge ₂ O ₁₂	*	17 274
Grenat	Y ₃ Ga ₅ O ₁₂	31	17 232
Grenat	Y ₃ Al ₅ O ₁₂	46	17 220
Provskite	SrTiO ₃	47	17 304
Provskite	LaAlO ₃	48	17 183
Zircon	ScVO ₄	49	17 160
Zircon	YVO ₄	49	17 192
Zircon	LuVO ₄	49	17 184
Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	*	17 224 17 185
La ₂ O ₃	La ₂ O ₂ S	50	17 172
La ₂ O ₃	Gd ₂ O ₂ S	51	17 154,9
La ₂ O ₃	Y ₂ O ₂ S	52	17 143,1

Fig. III, 3 : La position du niveau 5D_0 par rapport aux niveaux 7F_0 de l'ion europium trivalent dans différents cristaux (les énergies en cm^{-1}).

* données tirées du tableau III,1



III.5 - ETUDE DU SPECTRE DE FLUORESCENCE DE L'EUROPIUM DANS LES GRENATS



La figure III.4 montre le spectre de fluorescence du grenat $Y_{3,3} Eu_{0,1} Ga_{4,6} O_{12}$ à 300° K et 77° K. Ce spectre est semblable à ceux des grenats correspondant à une autre valeur de x , du domaine monophasé étudié au paragraphe II,4.

On peut remarquer que le spectre de fluorescence du site dodécaédrique est le plus intense avec des raies plus larges et moins bien définies que celles du grenat classique $Y_{2,9} Eu_{0,1} Ga_5 O_{12}$. Pour déterminer l'origine des autres raies, sachant que lorsque le refroidissement est lent, les échantillons de composition $(3+x)Y_2O_3 \rightarrow (5-x)Ga_2O_3$ donnent naissance aux phases $Y_3Ga_5O_{12}$ et Y_3GaO_6 , nous avons préparé la phase $Y_{2,9} Eu_{0,1} Ga O_6$ et photographié le spectre de fluorescence (fig.III.4) qui est particulièrement intense comme pour l'oxyde $Y_{1,9} Eu_{0,1} O_3$. L'on vérifie alors aisément que toutes les raies du spectre pris avec l'échantillon $Y_{3,3} Eu_{0,1} Ga_{4,6} O_{12}$ qui ne proviennent pas de la fluorescence de l'ion Europium dans le site dodécaédrique de la phase grenat, proviennent de la phase $Y_3 Ga O_6 : (Eu)$. On peut toutefois noter que la raie à 5803 Å de la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ provient, probablement, de cette phase et de la phase grenat $Y_{3+x} Ga_{5-x} O_{12} : (Eu)$, car elle semble trop intense pour appartenir à la seule phase $Y_3 Ga O_6 : (Eu)$. On doit également remarquer que la mauvaise définition des raies du spectre du site dodécaédrique des grenats ne provient pas uniquement de la moins bonne qualité cristalline mise en évidence par l'analyse aux rayons X mais également de la superposition des deux spectres ayant certaines raies à des positions voisines.

Enfin, l'absence de transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ au voisinage de 5790 Å, montre que l'ion Europium n'occupe pratiquement pas le site octaédrique du grenat $Y_{3+x} Ga_{5-x} O_{12} : Eu$ mais est essentiellement concentré dans le site dodécaédrique.

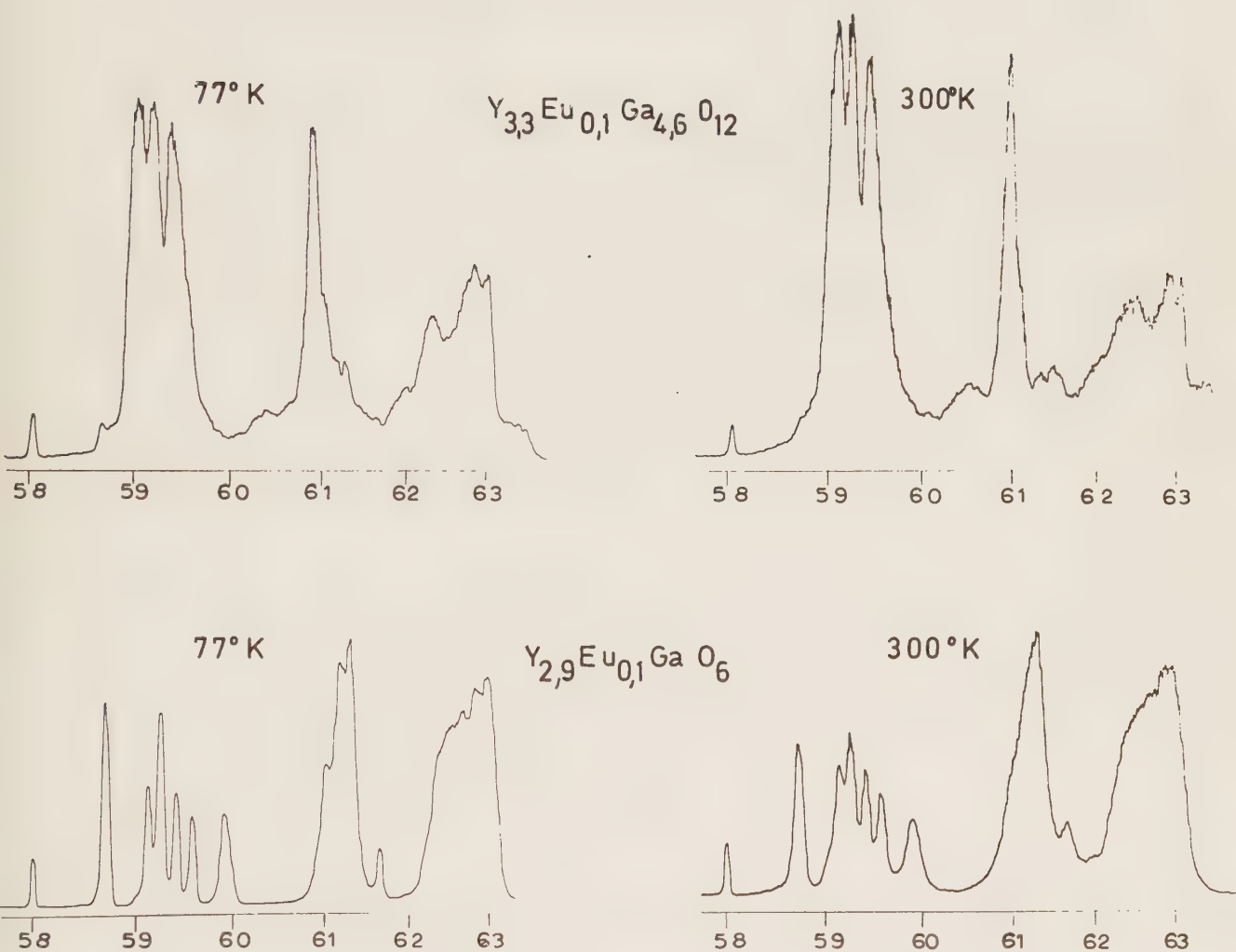


Fig III 4 Fluorescence de l'euporium unité 100 Å

A côté de ce dernier résultat intéressant, cette étude sur les gallates grenat du type $Y_{3+x}Ga_{5-x}O_{12}$: Eu montre un deuxième exemple, après celui des germanates, où une phase étrangère à celle étudiée, même à l'état de trace ici inobservable aux rayons X, est facilement détectable par la fluorescence de l'Europium.

III.6 - ETUDE DE LA FLUORESCENCE DES IONS TRIVALENTS Tb et Sm DANS LES GRENATS $Ca_3Y_2Ge_3O_{12}$ et $Y_3Ga_5O_{12}$ ET REMARQUE SUR LE PROFIL DES RAIES DE CES SPECTRES ET DE CEUX DE L'EUROPIUM

Ayant établi, à l'aide de la fluorescence de l'Europium, que le site de l'ion Eu^{3+} des grenats $Ca_3Tr_2Ge_3O_{12}$ est le site octaédrique, l'intérêt de l'étude de la fluorescence du terbium et du samarium est de vérifier, dans la mesure du possible, qu'elle conduit aux mêmes conclusions.

Dans le cas du terbium, les spectres de fluorescence des grenats, germanates et gallates (fig. III.5 et 6) ^{Tab.III.2} ne permettent pas une comparaison aussi simple que dans le cas de l'euprasiu car, à la température de 77° K, les deux spectres sont encore très perturbés par l'agitation thermique.

Il est intéressant, toutefois, de noter les différences suivantes : à 77° K pour la transition $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (fig. III.5), la composante Stark à 5435 Å du gallate n'existe pas dans le spectre du germanate. De même pour la raie à 5444 Å très intense du gallate. On remarque d'ailleurs que dans cette zone spectrale, le germanate n'a qu'une raie intense contre trois pour le gallate.

Comme on peut le voir sur la figure III.6, les spectres de fluorescence dans la zone allant de 5800 Å à 6300 Å présentent encore des différences importantes mais le spectre du germanate n'est pas encore assez affiné à cette température pour permettre une comparaison précise.

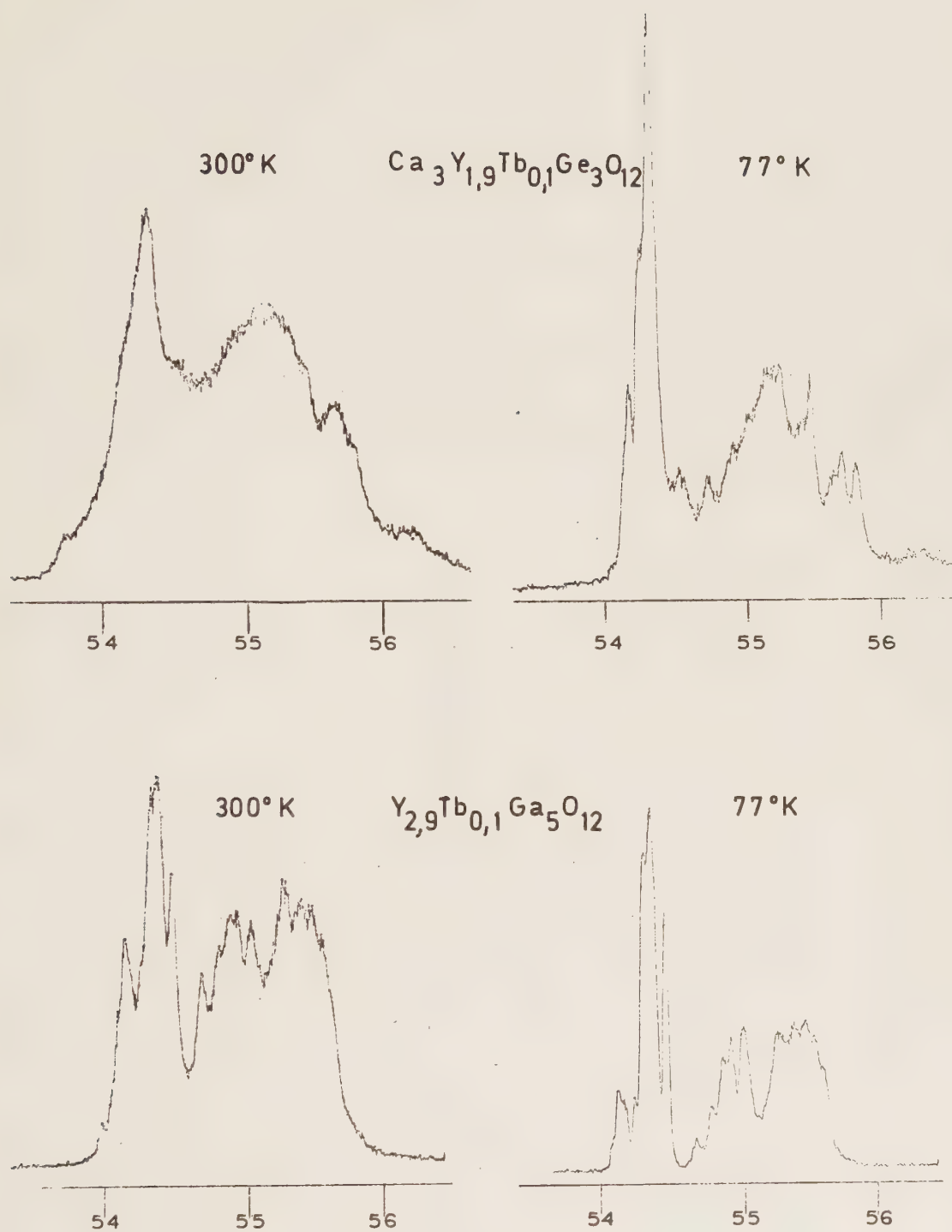


Fig: III 5 Fluorescence du terbium. unité: 100 Å
Transition $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$

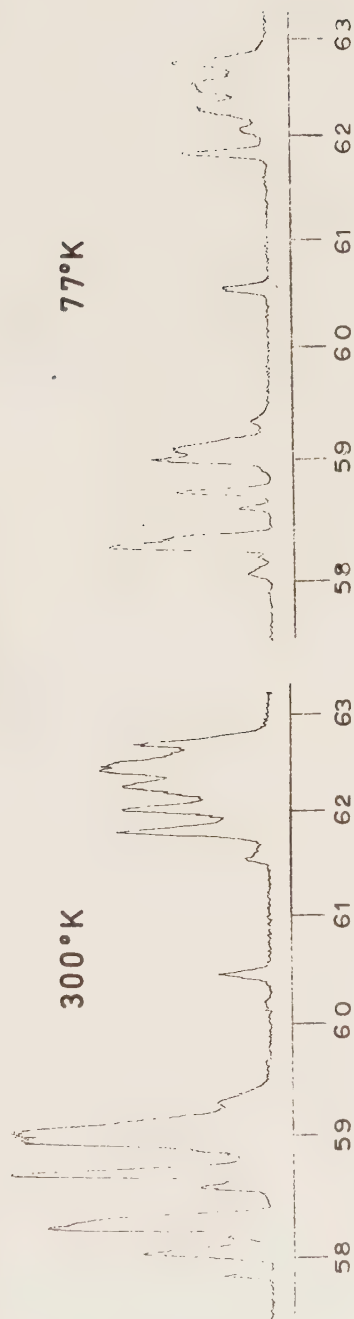
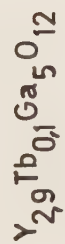
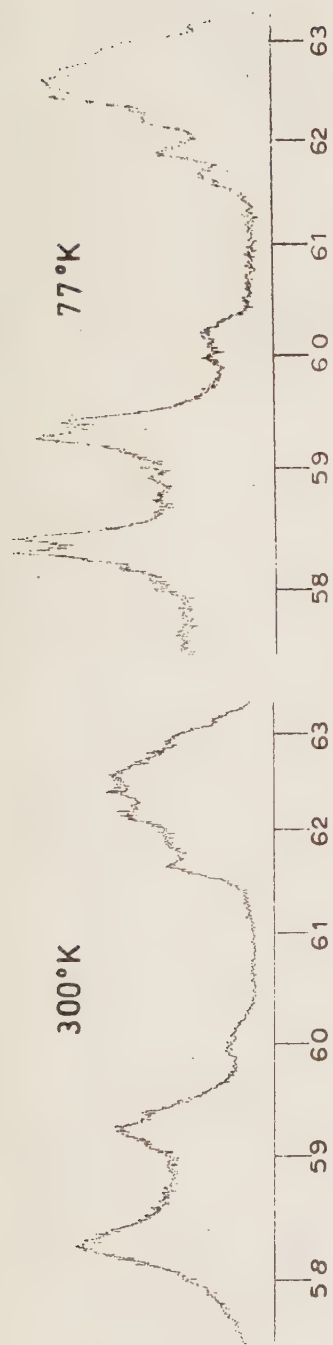


Fig: III 6 Fluorescence du terbium. unité: 100 Å
transitions $5D_4 \rightarrow 7F_3$ et $5D_4 \rightarrow 7F_3$

Label	Ca ₃ Y ₂ Ge ₃ O ₁₂		Y ₃ Ga ₅ O ₁₂	
	Å	cm ⁻¹	Å	cm ⁻¹
Unité	5 415	18 467	5 411	18 481
	5 423	18 440	5 422	18 443
	5 430	18 416	5 430	18 416
			5 435	18 399
	5 450F	18 349	5 454	18 369
Bande 7F ₅	5 465	18 298		
	5 471F	18 278	5 477	18 258
	5 487f	18 225	5 485	18 232
			5 490	18 215
			5 500	18 182
	5 512	18 142	5 526	18 096
	5 528	18 090	5 552	18 012
	5 570	17 953		
	5 577	17 931		

Label	Ca ₃ Y ₂ Ge ₃ O ₁₂		Y ₃ Ga ₅ O ₁₂	
	Å	cm ⁻¹	Å	cm ⁻¹
Unité			5 807	17 221
	5 833	17 144	5 830	17 153
	5 846	17 106		
			5 861	17 062
			5 876	17 018
7F ₄			5 902	16 943
			5 911	16 918
	5 927	16 872	5 936	16 846
	5 956	16 790		
	6 014	16 628		
7F ₃			6 056	16 513
	6 170	16 207		
	6 188	16 160	6 189	16 168
			6 206	16 113
			6 231	16 049
	6 246	16 010		
	6 260	15 974	6 233	15 992
	6 294	15 888	6 272	15 944

Tableau III, 2 - Fluorescence du terbium à 77°K - Positions des différentes transitions depuis ⁵D₄ observées dans les spectres de fluorescence des grenats Ca₃Y₂Ge₃O₁₂ et Y₃Ga₅O₁₂.

L'étude des spectres de fluorescence du samarium pour ces deux grenats montre également une différence frappante (fig. II.7), surtout par la position des raies qui conduit à une levée de dégénérescence différente, donc à des sites distincts, mais aussi par le nombre, le spectre du germanate possède une raie de plus à 77°K.

En terminant, il est intéressant de noter l'influence de la température sur les profils des raies, tant pour les spectres du terbium et du samarium que pour ceux de l'euporium.

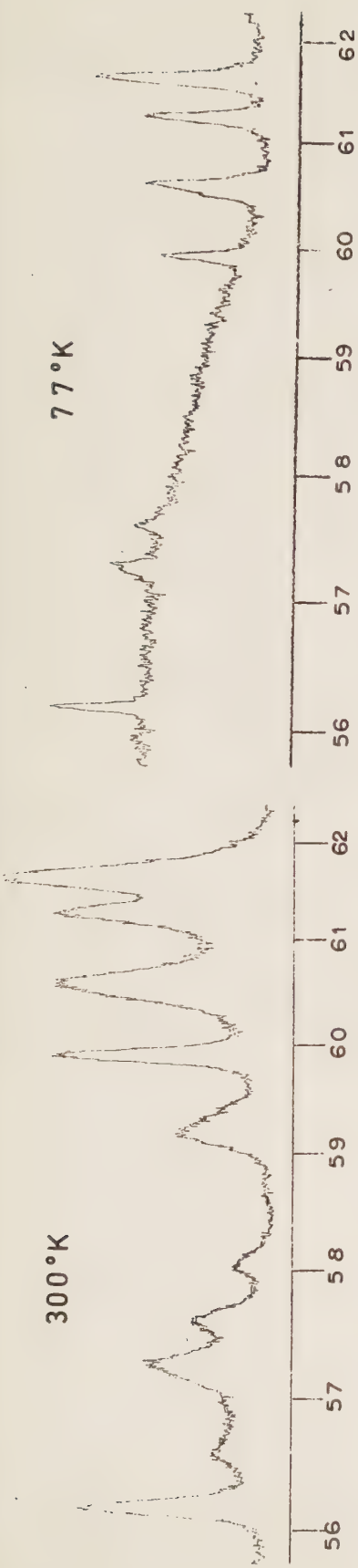
On remarque, en effet, que les spectres de ces trois éléments dans la matrice germanate sont très sensibles à l'influence de la température et très perturbés à 300° K, tandis que dans la matrice du gallate-grenat l'influence de la température reste faible sur les spectres du terbium et de l'euporium et un peu plus sensible dans le cas du samarium.

Ceci se comprend aisément, sachant que le site dodécaédrique est plus large que le site octaédrique et également que les distances métal-oxygène sont plus importantes pour le site dodécaédrique que dans le site octaédrique (42). Ceci montre par suite, par un biais différent, l'environnement octaédrique des ions Tr dans les grenats $\text{Ca}_3 \text{Tn}_2 \text{Ge}_3 \text{O}_{12}$.

III.7 - CONCLUSIONS

Nous pensons, par ce travail, apporter une preuve expérimentale de l'occupation du site octaédrique par les ions Tr des grenats $\text{Ca}_3 \text{Tn}_2 \text{Ge}_3 \text{O}_{12}$. L'intérêt d'une étude de ce genre vient de ce que les spectres de fluorescences sont le reflet direct de l'environnement de l'ion, tandis que la mesure du moment magnétique à saturation, par exemple, des grenats du type $\text{Tn}_3 \text{Fe}_{5-x} \text{M}_x \text{O}_{12}$ (53,54,55)

$\text{Ca}_3\text{Y}_{1,9}\text{Sm}_{0,1}\text{Ge}_3\text{O}_{12}$



$\text{Y}_{2,9}\text{Sm}_{0,1}\text{Ga}_5\text{O}_{12}$

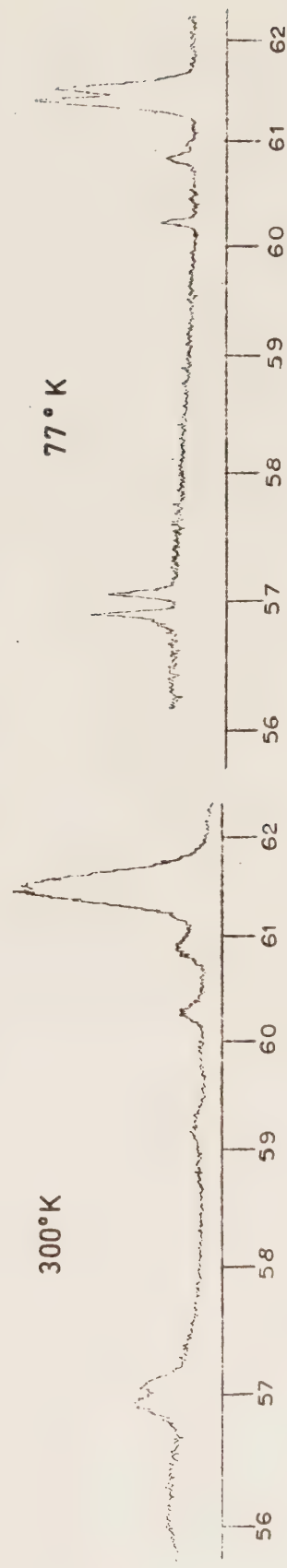


Fig : III 7 Fluorescence du samarium
unite 100 Å

Label	$\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$		$\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$	
	$\text{\AA}$	cm^{-1}	$\text{\AA}$	cm^{-1}
$6\text{H}_{3/2}$	5 617	17 803		
			5 692	17 569
			5 707	17 522
	5 725	17 367		
	5 758	17 367		
$6\text{H}_{7/2}$	5 993	16 686		
			6 022	16 606
	6 057	16 909		
			6 085	16 434
	6 125	16 327	6 142	16 281
	6 161	16 231	6 152	16 255

Tableau III, 3 - Fluorescence du samarium à 77°K
 Position des différentes transitions depuis $4\text{G}_{5/2}$,
 observées dans les spectres de fluorescence des
 grenats $\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ et $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$.

qui sert à déterminer la concentration des ions fer dans chaque site, ne permet, en fait, que d'atteindre la somme des contributions des deux sites et non les contributions respectives. C'est également le cas des mesures d'intensité de raies aux rayons X, comme celles qui ont conduit Geller et Al. (56) à écrire le grenat germanate de cobalt et d'yttrium : $[\text{Co Y}_2] (\text{Co}_2) \{\text{Ge}_3\} \text{O}_{12}$, où les symboles des éléments entre crochets repèrent ceux qui sont, d'après ces auteurs, dans le site dodécaédrique. (Co_2) indique les atomes du site octaédrique et $\{\text{Ge}_3\}$ ceux dans le site tétraédrique.

On est en droit de s'étonner de cette conclusion, car la loi des proportions définies, assez stricte lorsque les éléments ont des propriétés chimiques bien distinctes, incite à écrire $\text{Co}_3 \text{Y}_2 \text{Ge}_3 \text{O}_{12}$, les divers éléments étant dans le même rapport que les sites cristallographiques. On doit noter, d'ailleurs, que ces auteurs n'ont pas essayé cette répartition dans le calcul des intensités de réflexions aux rayons X, ce qui pourtant était une hypothèse raisonnable à vérifier.

Une étude comparable à celle qui vient d'être exposée serait par suite souhaitable pour confirmer ou infirmer les conclusions obtenues par l'étude aux rayons X. Il faut, toutefois, garder présent à l'esprit que l'étude d'un spectre de fluorescence, comme celui de l'Europium, si elle s'applique bien aux corps transparents, est plus difficile et peut-être impossible à appliquer avec des corps très absorbants comme les germanates-grenats de cobalt et d'yttrium.

CHAPITRE IV

LA STRUCTURE GRENAT ET LA NATURE DES LIAISONS DE DIFFERENTS IONS

L'étude de la synthèse des grenats $\text{Ca}_3 \text{Tr}_2 \text{Ge}_3 \text{O}_{12}$, de $\text{Tr}_3 \text{Ga}_5 \text{O}_{12}$ et $\text{Tr}_{(3+x)} \text{Ga}_{(5-x)} \text{O}_{12}$, ainsi que la détermination du site occupé par l'ion Tr, montre, une fois de plus, la diversité des ions susceptibles d'entrer dans les différents sites cristallographiques de la structure grenat (Tab.IV.1) et la possibilité pour un même ion d'occuper deux sites distincts, soit dans deux compositions différentes comme pour Tr dans les germanates-grenat et les gallates $\text{Tr}_3 \text{Ga}_5 \text{O}_{12}$, soit dans une même composition comme le gallium dans le grenat $\text{Tr}_3 \text{Ga}_5 \text{O}_{12}$ ou également les ions Tr et le gallium dans les grenats $\text{Tr}_{(3+x)} \text{Ga}_{(5-x)} \text{O}_{12}$ dans lesquels Tr et Ga se partagent le site octaédrique.

Cet aspect cristallographique des grenats est un des faits remarquables de cette structure. Aussi, nous voudrions montrer comment un essai de compréhension des propriétés cristallines des atomes et des ions permet de comprendre cette diversité des propriétés des ions dans les grenats.

IV.1. LA STRUCTURE GRENAT

a) La représentation hexagonale

La première chose utile pour analyser les propriétés d'une structure cristalline est de disposer d'une représentation du cristal où il soit facile de voir la disposition relative des différents types d'atomes. En général, on utilise la maille qui permet de décrire les éléments de symétrie observables aux rayons X, par exemple. Dans le cas des grenats qui cristallisent dans le système cubique avec le groupe spatial Ia $\bar{3}d$ et des ions dans les sites 96h, 24d, 24c et 16a, soit une maille contenant 160 atomes, cela fait malheureusement trop d'atomes pour avoir une représentation spatiale facile à analyser.

Le choix de la représentation donnée ici a été déterminé par l'existence de propriétés physiques rattachées aux plans (III) des cristaux cubiques. En effet, pour beaucoup de cristaux cubiques, les plans (III) sont des plans compacts d'oxygène ou de métal. Pour les grenats, certes, la situation est différente mais lorsque ceux-ci sont magnétiques, l'axe de facile aimantation est l'axe (III).

B A	Al	Ga	In	Sc	V	Cr	Mn	Fe	Rh	Y	Gd	Dy	Ln	W	Te
Na	LiF ₄ P														Al Ga Fe
Mg	Si Ge					Si		Si Ge		Ge					
Ca	Si Ge H ₄	Si Ge Sn	Si Ge	Si Ge	Si Ge	Si Ge	Ge	Si Ge H ₄ Sn		Ge		Ge	Ge		Zn Co
Sr	H ₄	H ₄	Ge	Ge						Ge			Ge		
Cd	Si Ge	Ge	Ge	Ge	Ge	Ge	Ge	Ge	Ge						Zn Co
Mn	Si H ₄ Ge	Ge		Ge		Ge		Si Ge		Ge	Ge				
Fe	Si														
Co	Si									Ge	Ge				
B ₁															Li
Pr														Li	Li
Nd		Ga										Ga	Ga	Li	Li
Tr*	Al ¹	Ga ²						Fe ³ Al ⁴							Li

Tab : IV₁ - Différents grenats de formule générale A₃B₂C₃O₁₂ ainsi que le fluorure Na₃Al₂L₁₃F₁₂. Les références relatives à ces grenats sont classées à part dans la 2ème partie de la bibliographie.

A = Tr* = Y plus : pour 1 de Gd à Lu, pour 2 de Pr à Lu, pour 3 de Sm à Lu, pour 4 de Gd à Lu

B = Ln de Ho à Lu

Pour la bibliographie relative à ces grenats, voir 2ème partie de la bibliographie.

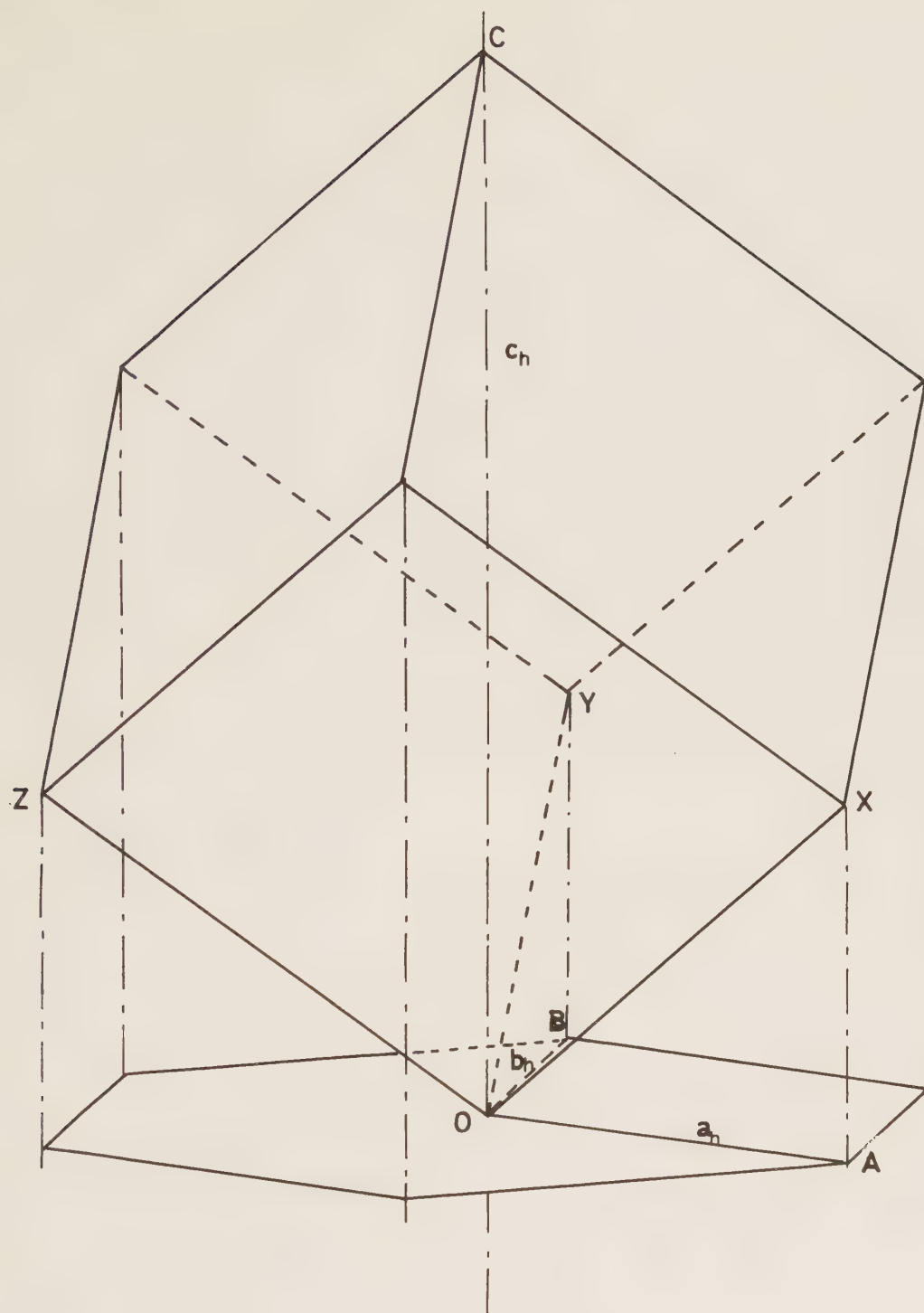


Fig : IV 1

La disposition relative des mailles cubique et hexagonale.

Enfin, pour beaucoup de cristaux les faces (III) jouent un rôle important dans la cristallogénèse. Ces remarques nous ont conduit à étudier les différents plans (III) du cristal en les limitant aux hexagones dont les six sommets sont les projections des six sommets du cube de coordonnées (100) et (110). Figure IV.1. L'axe C dans cette représentation est la longueur de la diagonale du cube.

Les détails de la méthode de construction des plans sont donnés dans l'annexe. L'on aboutit ainsi à la représentation hexagonale donnée par les figures IV.2 (abc) et IV.3 (abc). Dans ces figures, la position exacte^{des} ions-oxygène est celle du grenat $Y_3 Fe_5 O_{12}$ d'après les données rapportées par Wyckoff (57). En fait, les paramètres x, y, z qui déterminent la position^{des} ions-oxygène varient très peu d'un grenat à l'autre comme le montre l'étude de F. Wüster et J. Bruce (58). En particulier, entre $Y_3 Fe_5 O_{12}$ et $Y_3 Ga_5 O_{12}$, ces auteurs trouvent respectivement $x = -0,0270 \text{ \AA}$, $y = 0,0569 \text{ \AA}$, $z = 0,1505 \text{ \AA}$ et $x = -0,0272 \text{ \AA}$, $y = 0,0558 \text{ \AA}$ et $z = 0,1501 \text{ \AA}$. aussi, les figures restent valables pour tous les grenats dont les paramètres x, y et z restent voisins de ces valeurs.

b) L'analyse descriptive

A l'aide des Figures IV.2 a,b,c, et IV.3 a,b,c, le premier point intéressant que l'on peut constater est que tous les atomes des sites 24c et 24d se groupent dans les plans de cote $\frac{2n+1}{24}$ et que^{les} ions-oxygène occupent des positions relativement voisines de ces plans. 24

Pour les ions 24c et 24d ces positions sont certaines des positions définies par les intersections de trois réseaux ternaires de droites déterminant trois types de plan A B C Figures IV.4 a,b,c, d'un réseau compact (c f c) dont la distance entre plus proches voisins serait $\frac{a\sqrt{2}}{8}$. des ions-oxygène occupent des positions voisines de ces réseaux idéaux.

Il importe toutefois de noter que les ions oxygène s'écartent sensiblement de ces positions, en particulier :

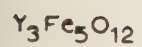
La distance $\frac{1}{24}$ le long de l'axe c représente en unité $\frac{c}{100}$ une valeur de

4,17, aussi les oxygènes marqués 3^+ ou 3^- avec une différence de cote de $\pm$

$\pm 3,64 \frac{c}{100}$ par rapport à celle des plans $\frac{2n+1}{24}$ sont en fait plus éloignés de ces

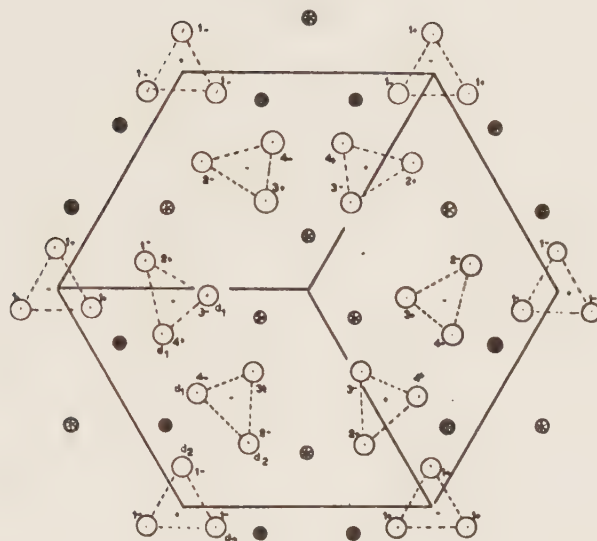
plans que des plans $\frac{2n}{24}$, mais pour la clarté de l'analyse il était plus simple de

projeter leur position sur les plans $\frac{2n+1}{24}$.



- ⊗ Y 24 c
 ● Fe 24 d
 ○ O 96 h

plan $\frac{3}{24}$ type A₂



cote des oxygene en $\frac{c}{100}$

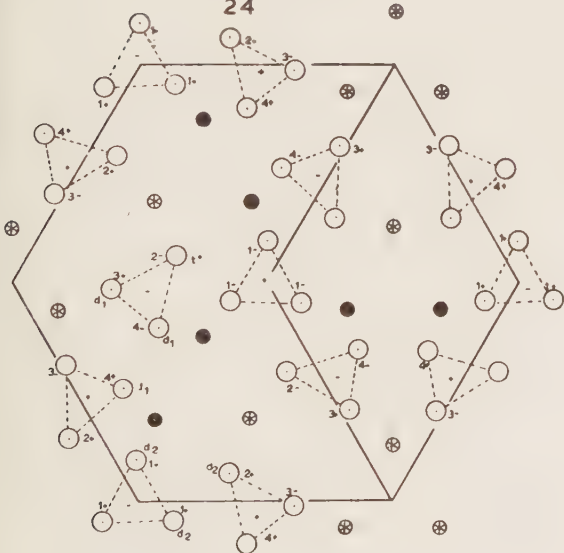
$$\text{O}_{\frac{1}{2}1} = \pm 1,81$$

$$\text{O}_{\frac{1}{2}2} = \pm 0,17$$

$$\text{O}_{\frac{1}{2}3} = \pm 3,64$$

$$\text{O}_{\frac{1}{2}4} = \pm 2,01$$

plan $\frac{1}{24}$ type B₂



plan $\frac{1}{24}$ type C₁

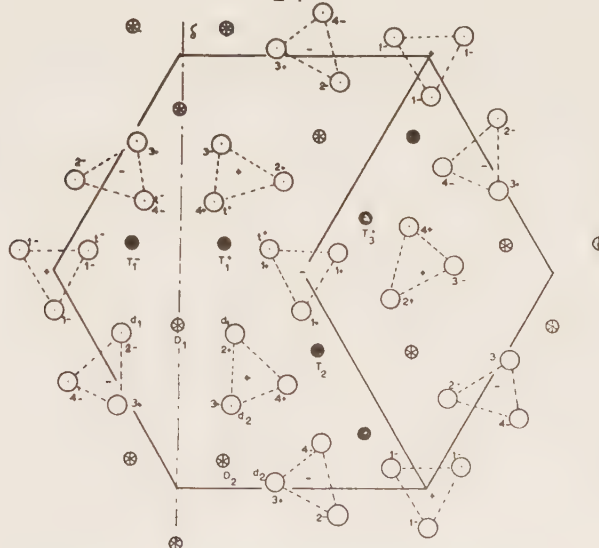
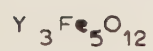
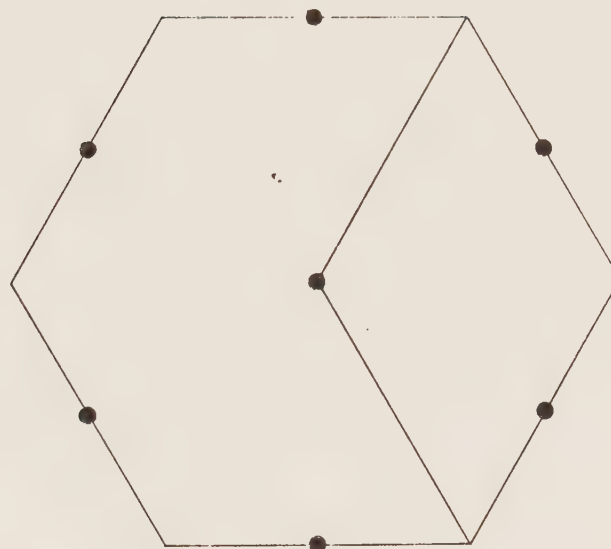


Fig : IV 2

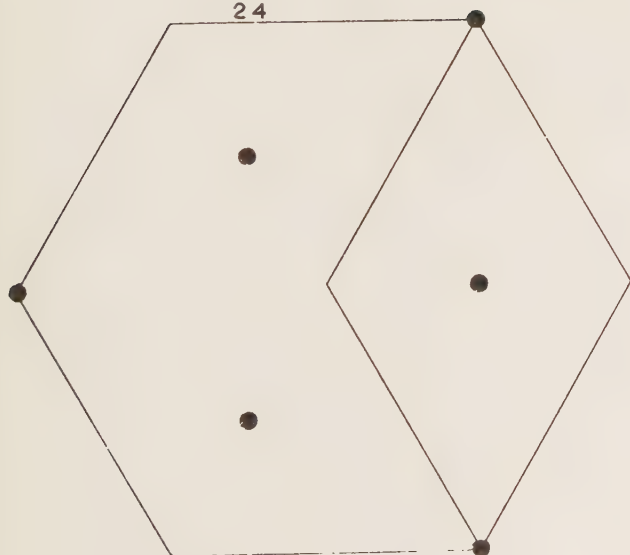


● Fe 16a

plan $\frac{0}{24}$ type A



plan $\frac{2}{24}$ type B



plan $\frac{4}{24}$ type C

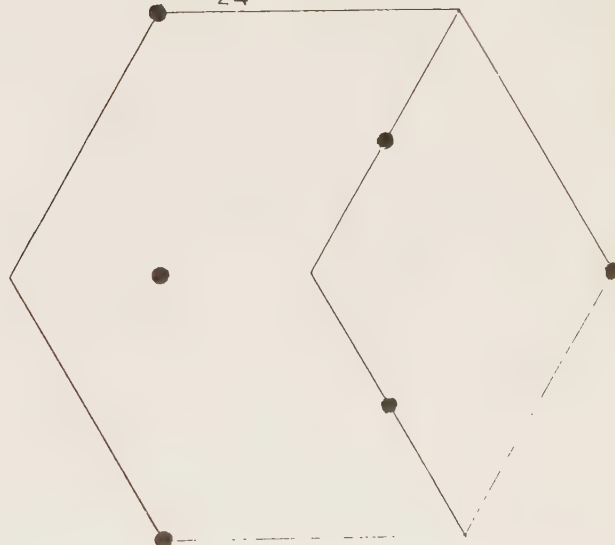
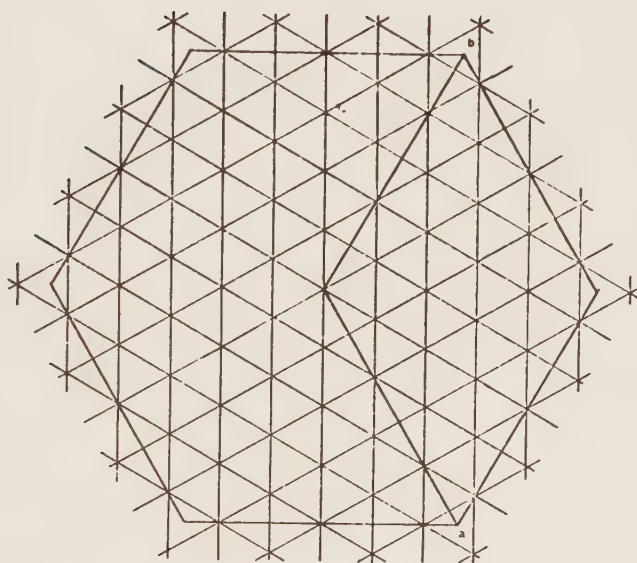
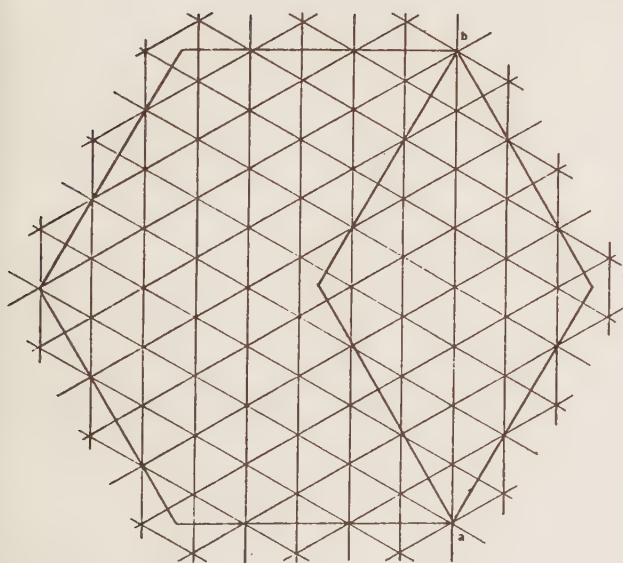


Fig: IV 3

plan type A



plan type B



plan type C

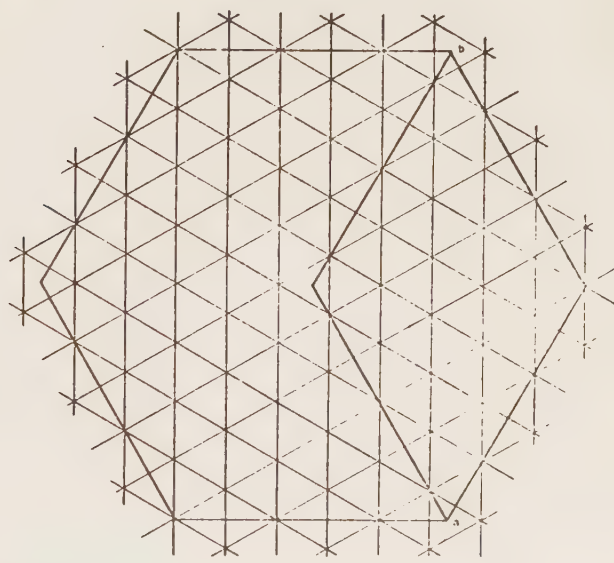


Fig IV 4

Quant aux ions fer 16a, ils se groupent dans les plans de cote $\frac{2n}{24}$ où ils occupent également certaines des positions d'un réseau c f c comme pour les plans $\frac{2n+1}{24}$. De plus, ils forment dans ces plans un réseau ayant la géométrie compacte mais la distance entre atome d'un même plan est quatre fois celle qui correspondrait à l'empilement compact.

L'origine étant centre de symétrie, les plans $\frac{n}{24}$ et $\frac{-n}{24}$ sont symétriques. Les translations $(\frac{-1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$ font passer du plan $\frac{n}{24}$ au plan $\frac{n+4}{24}$ et transforme un plan B en A, un plan C en B et un plan A en C. Il suit de ces deux transformations qu'il faut distinguer dans la suite des plans $\frac{2n+1}{24}$ les plans A_1, B_1 et C_1 d'une part et les plans A_2, B_2 et C_2 d'autre part. En convenant d'associer au plan $\frac{2n+1}{24}$ le plan $\frac{2n}{24}$ et de donner à ce groupe de plans le nom du type du plan $\frac{2n+1}{24}$, l'ensemble du cristal peut se décrire par la succession $S_2, (C_1, A_2, B_1, C_2, A_1, B_2)$ etc, les différents types de plans $\frac{2n+1}{24}$ étant aux cotes

$$A_1 : \frac{12n-3}{24} ; B_1 : \frac{12n+5}{24} ; C_1 : \frac{12n+1}{24} ; A_2 : \frac{12n+3}{24} ; B_2 : \frac{12n-1}{24} ; C_2 : \frac{12n-5}{24}$$

Considérons alors le plan 16a de cote zéro et les plans $\pm \frac{1}{24}$ l'on voit qu'à chaque atome du plan 16a de cote zéro correspond deux groupes de trois atomes d'oxygène, l'un dans le plan de cote $\frac{-1}{24}$ et l'autre dans le plan de cote $\frac{+1}{24}$.

Dans les deux plans de cote $\pm \frac{1}{24}$ il reste toutefois la moitié des groupes de trois atomes d'oxygène qui n'ont pas ainsi été utilisés.

Pour le plan de cote $\frac{+1}{24}$ ce sont ceux marqués d'un signe + ; ils contribuent à des groupements identiques mais avec les ions-fer 16a du plan de cote $\frac{2}{24}$,

et avec la moitié des groupes de trois

ions-oxygène du plan de cote $\frac{2}{24}$ repéré par le signe - . Le signe ainsi donné

à chaque groupe de trois ions-oxygène indique si le fer 16a qui lui est

associé se trouve dans le plan de cote $\frac{2n+1}{24} + \frac{1}{24}$.

Il est alors intéressant de constater d'une part que tous les ions-oxygène et fer 16a forment un ensemble unique de groupes $[\text{Fe O}_6]$, d'autre part que ces groupes forment un double empilement imbriqué ayant la disposition géométrique des ions-fer 16a.

Ces différents groupes sont liés entre eux par les ions-fer 24d et ceux des métaux M 24c.

En fait, la description en groupe $[\text{Fe O}_6]$ est arbitraire, on vérifie aisément que l'on peut également considérer le réseau du grenat construit sur les sites tétraédriques en associant avec chaque ion-fer 24d quatre ions-oxygène formant ainsi les groupes $[\text{Fe O}_4]$. Par exemple, pour l'ion-fer T_1^+ figure IV.2c du plan $\frac{1}{24}$, les oxygènes de son site sont ceux repérés par les lettres t+, soit 1^+ et 4^+ dans le plan $\frac{1}{24}$, 2^- dans le plan $\frac{-1}{24}$ et 3^- dans le plan $\frac{3}{24}$; quant aux ions-oxygène du site de l'ion-fer T^- du plan $\frac{1}{24}$, ils sont symétriques de ceux de T^+ par rapport à la droite δ (du plan $\frac{1}{24}$).

S'il est possible de grouper ainsi les fers et les oxygènes, soit en groupe tétraédrique, soit en groupe octaédrique, il n'en est pas de même pour le métal en 24c et les huit ions-oxygène de son site, chaque ion-oxygène appartenant à deux sites dodécaédriques, ces huit ions-oxygène sont par exemple pour l'ion D_1 du plan $\frac{1}{24}$ les ions marqués d1 sur la figure IV.2, soit trois dans le plan $\frac{-1}{24}$, deux dans le plan $\frac{1}{24}$ et trois dans le plan $\frac{3}{24}$ et de même pour l'atome D_2 .

Remarque Il est important de noter que ce type de représentation suivant les plans (111), plutôt que les plans $(11\bar{1})$, $(\bar{1}\bar{1}1)$, $(\bar{1}1\bar{1})$, permet de distinguer deux types de groupes octaédriques, ceux par exemple orientés suivant l'axe $[111]$ et les trois autres suivant l'un des trois axes $[\bar{1}11]$, $[1\bar{1}1]$ et $[\bar{1}\bar{1}1]$.

De même pour les ions des métaux M du site octaédrique qui se divisent en D_1 et D_2 (figure IV.2,c, plan $1/24$) proches voisins dans ce plan soit de deux ions-fer 24d, soit de deux ions des métaux 24c.

Tant que les ions peuvent être considérés comme sphériques, cette distinction n'est qu'apparente et tient au choix du plan (111) et les deux types d'éléments $[\text{Fe O}_6]$ ou D_1 et D_2 commutent avec le plan (111) considéré.

Par contre, au regard des propriétés magnétiques qui sont dues à des ions dont les électrons, par leur spin et leur moment orbital leur confèrent une symétrie axiale, cette distinction reste valable.

IV.2- LES LIAISONS DES DIFFERENTS IONS DANS LES GRENATS $\text{Tr}_{3+x} + \text{Ga}_{5-x} \text{O}_{12}$ et $\text{Ca}_3 \text{Tr}_2 \text{Ge}_3 \text{O}_{12}$

La structure cristalline des grenats qui vient d'être analysée en détail, est évidemment une structure assez complexe ; aussi, avant de chercher à comprendre un peu d'où peut venir la possibilité qu'a un même ion d'occuper deux sites cristallographiques distincts, nous voudrions présenter une analyse d'un cas plus simple.

a) La symétrie et la structure cristalline du lanthane métallique.

Les structures cristallines des métaux purs avec une seule espèce chimique, sont logiquement les plus simples.

Les plus courantes sont les structures cubiques faces centrées (cfc), cubique centré (c,c) et hexagonale compacte (hc).

Dans ces trois structures, chaque atome d'un même cristal jouit exactement du même environnement que les autres du moins tant que la surface extérieure du cristal peut être considérée comme infiniment éloignée.

Par contre, dans la description actuelle de la structure cristalline du lanthane, il en est autrement ; on attribue à ce métal la structure d,h,c, double hexagonale compacte (Fig. IV.5), Ref.59-60.

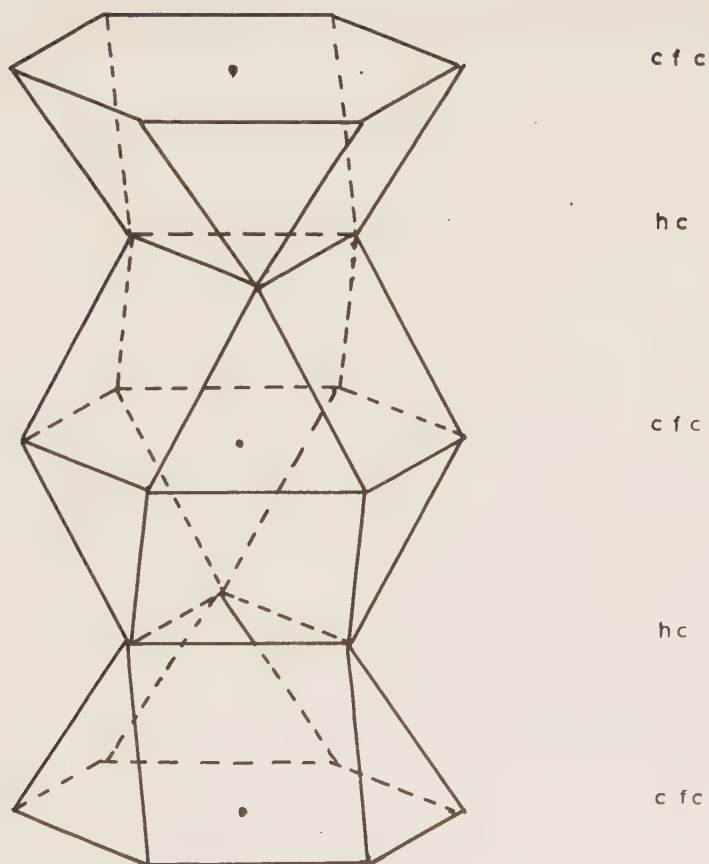


Fig. IV 5 - La structure double hexagonale compacte du lanthane métallique dans la description actuelle.

Dans la description classique des empilements compacts, cette structure s'écrit A B A C A B A C... si bien qu'un plan sur deux, les atomes sont dans un site h.c. et l'autre dans un site c.f.c.

Cette interprétation des diagrammes de rayons X présente une sérieuse difficulté. En effet, avant la formation du cristal, tous les éléments de l'ensemble constituant le cristal de lanthane métallique sont chimiquement identiques; dans le cristal, ils sont soumis à l'interaction de voisins tous identiques à eux-mêmes ; il nous semble impossible de soutenir qu'il puisse en résulter deux types d'atomes différents, ce qui est le fait de la structure attribuée actuellement au lanthane.

Par contre, il importe de remarquer qu'on ne peut pas douter des résultats expérimentaux en diffraction des rayons X montrant des réflexions supplémentaires par rapport à celles données par les cristaux hexagonaux compacts classiques et qui conduisent à une maille double.

Nous supposons donc que la structure cristalline du lanthane est hc, mais qu'une propriété particulière de ce corps a pour effet de donner aux clichés de rayons X l'aspect d'une structure dite (d.h.c.).

En fait, il est possible de trouver un arrangement hexagonal compact où tous les atomes jouissent strictement des mêmes propriétés et qui conduit à une maille double.

Considérons, à cet effet, un atome et ses douze voisins, dans la structure cfc - Figure IV.6 - les droites qui joignent le centre des faces carrées du polyèdre, telle OZ pour DEFG et HIJK ne sont autres que les axes (100) (010) et (001) du cube représentatif de la maille cfc. figure IV.7. Pour la structure cfc, ce système d'axes orthogonaux ainsi défini est unique. Pour la structure hc, il existe en fait deux systèmes d'axes possibles R_1 et R_2 - figure IV.8, symétrique l'un de l'autre par rapport au plan ABC.

Considérons maintenant un atome, ses propriétés magnétiques, tant orbitales que de spin font qu'aucun des axes ox, oy et oz du référentiel qui sert à le décrire, ne sont équivalents. Dans chaque atome identique, il existe un référentiel dans lequel les propriétés de chaque atome sont décrites de

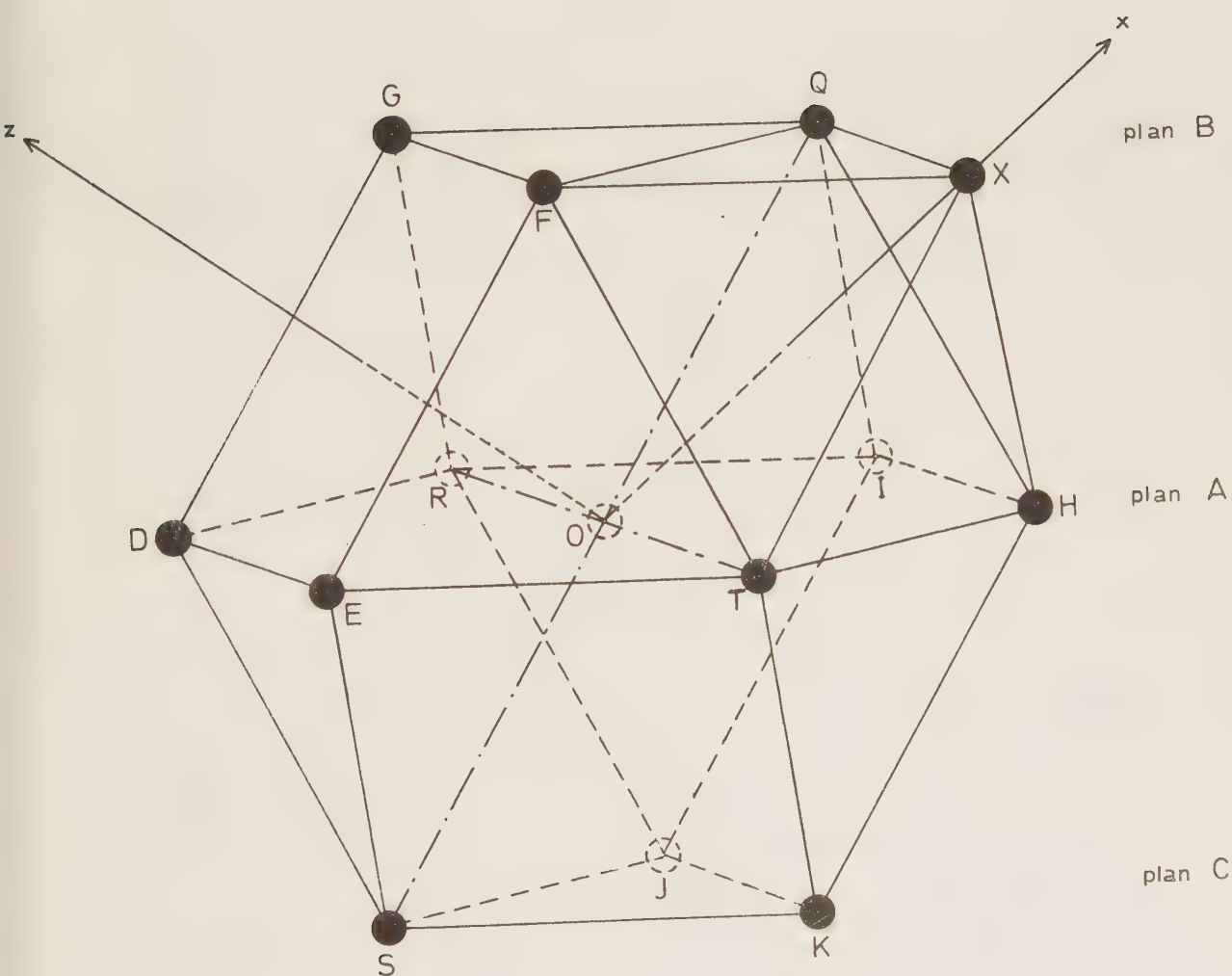


Fig. : IV 6

L'environnement 12 dans la structure cfc
et un interstice octaédrique

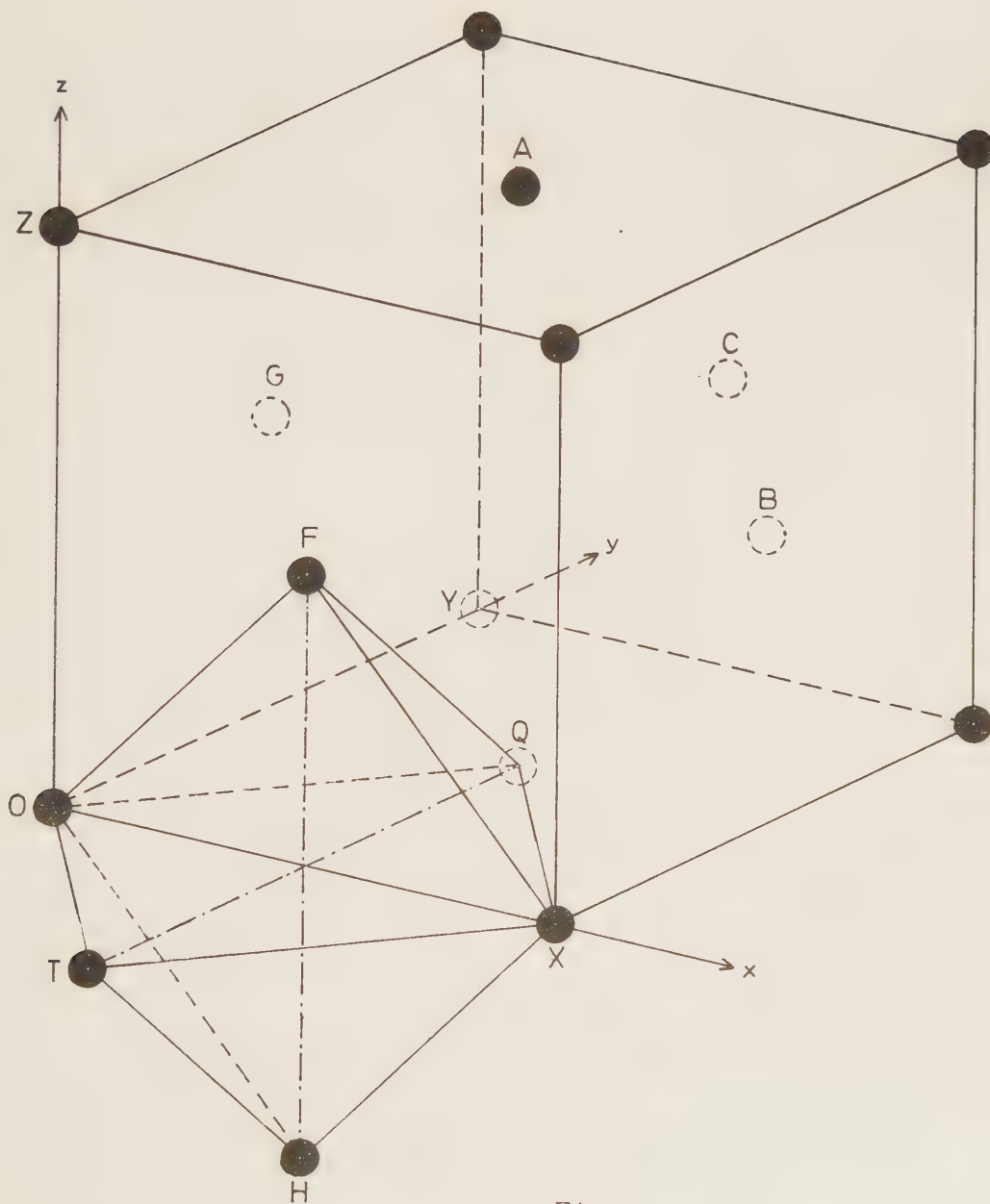


Fig. : IV.7

Le cube cfc et un interstice octaédrique

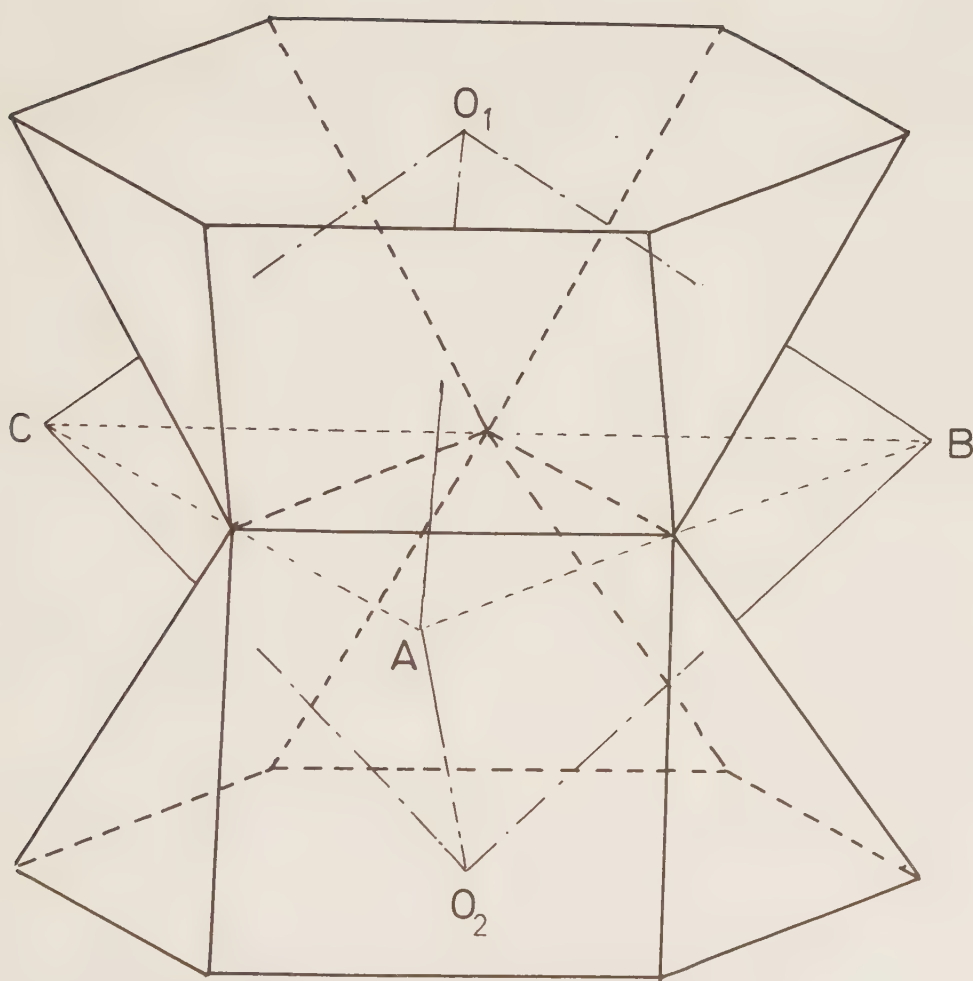


Fig. IV 8 - La maille hexagonale compacte et les deux types de référentiels orthogonaux.

façon strictement identique. Soit R_A un tel référentiel. Pour chaque atome R_A a une orientation particulière par rapport à un référentiel du cristal, défini par exemple par trois paramètres de position α, β, γ .

Convenons alors de prendre comme référentiel cristallin R_1 ou R_2 dans un même plan compact et de le faire suivre l'ordre indiqué par la séquence $A_1 B_1 A_2 B_2 A_1 B_1 A_2 B_2 \dots$ les indices 1 et 2 indiquant le référentiel choisi pour le plan compact considéré.

Si maintenant l'on suppose que les trois paramètres α, β et γ sont exactement les mêmes lorsque l'on passe de A_1 à B_1 puis à A_2 etc... suivant la séquence ci-dessus, l'on a un empilement hexagonal compact où tous les atomes ont exactement les mêmes propriétés les uns par rapport aux autres le paramètre c étant double du paramètre a des hexagonaux compacts classiques.

Nous avons voulu présenter cette recherche qui s'écarte un peu de celle sur les grenats, parce qu'elle montre comment il est relativement facile, dans un cas apparemment déroutant, de trouver un agencement où tous les atomes, chimiquement identiques à l'état gazeux, le restent à l'état cristallin malgré un ensemble de réflexion des rayons X qui avait pu paraître contradictoire.

L'intérêt d'une recherche semblable dans le cas des grenats est qu'elle permet de retrouver les conclusions auxquelles aboutissent les études optiques sur le caractère covalent de certaines liaisons des terres rares.

b) Sur le caractère covalent et ionique des liaisons des différents ions des grenats du type $Tr_{3+x} Ga_{5-x} O_{12}$ et $Ca_3 Tr_2 Ge_3 O_{12}$.

Dans la structure cristalline du lanthane métallique actuellement admise, il nous paraît surprenant d'attribuer à des atomes identiques des propriétés différentes. Dans le cas des grenats, il est également surprenant qu'un même ion puisse occuper des sites si différents, qu'il s'agisse du site octaédrique et dodécaédrique pour les ions Tr trivalents ou du site tétraédrique et octaédrique

pour les ions gallium des grenats étudiés ici ou aluminium pour les grenats $\text{Tr}_3 \text{Al}_5 \text{O}_{12}$ ou Fer pour les grenats $\text{Tr}_3 \text{Fe}_5 \text{O}_{12}$.

Il semble en effet que si un ion occupe un site cristallographique, il le doit à sa structure électronique et la logique laisse à penser qu'un même ion dans un même cristal devrait occuper un même site, ce que l'on peut appeler une hypothèse de symétrie.

Dans le cas de la structure du lanthane métallique, il est facile d'être convaincu que tous les atomes sont identiques, ce qui conduit à chercher à attribuer des sites cristallographiques identiques à chaque atome, ce qui a été possible. Par contre, pour les grenats, les sites des ions métalliques sont tous les trois différents et la seule hypothèse possible est de supposer que les ions ne sont qu'apparemment identiques.

Considérons d'abord les éléments Tr. Pour ces éléments, les valences les plus fréquentes sont trois et deux. Les deux électrons ns^2 sont les plus extérieurs et conduisent à un caractère ionique au même titre que les oxydes alcalino-terreux par exemple.

Par contre, le troisième électron de valence est un électron profond, toujours plus profond que la couche $(n-1)\text{s}^2$, ce qui est particulièrement prononcé pour les électrons 4f. Un calcul simple sur les probabilités de présence radiale donne :

pour Ln^{2+} : $\frac{\langle r_{4f} \rangle}{\langle r_{5s} \rangle} = 0,48$ tandis que pour Lu^{2+} l'on a $\frac{\langle r_{5d} \rangle}{\langle r_{5s} \rangle} = 0,92$

pour Y^{2+} : $\frac{\langle r_{4d} \rangle}{\langle r_{4s} \rangle} = 0,88$ et pour Sc^{2+} $\frac{\langle r_{3d} \rangle}{\langle r_{3s} \rangle} = 0,78$.

Le calcul est fait avec un modèle hydrogénoïde sans tenir compte des effets de blindage, mais les erreurs introduites par cette approximation sont faibles puisqu'il s'agit d'un rapport de deux nombres sur lesquels les erreurs sont comparables. Cette profondeur du troisième électron de valence permet de penser que suivant la géométrie du site cristallographique dans lequel l'ion

Tr (III) se trouve, il conduira tantôt à une valence ionique avec capture de l'électron, tantôt à une liaison à caractère covalent avec un oxygène voisin par exemple, formant, en quelque sorte, un groupe $(\text{TrO})^{1+}$ et ceci du fait que ce troisième électron reste plus ou moins lié à son atome d'origine.

Une telle hypothèse est d'ailleurs facile à poser puisque, d'une part, le caractère covalent a déjà été trouvé en optique avec l'effet néphélauxétique (ref. 35 à 40), d'autre part P. Caro, à partir d'une étude détaillée des structures cristallines des oxydes de terres rares et d'autres composés des éléments Tr, a montré l'existence d'ions $(\text{TrO})^{1+}$ ou $(\text{Tr}_2\text{O}_2)^{2+}$. ref. 61 et 62.

Comme l'étude optique nous a conduits à mettre en évidence le caractère ionique du site octaédrique, nous supposerons que, dans ce site, les ions Tr sont trivalents ioniques et peuvent être écrits Tr^{3+} . Par contre, dans le site dodécaédrique, nous supposerons que l'ion Tr trivalent a une liaison à caractère covalente avec un des oxygènes de son environnement, ce qui donne l'ion $(\text{TrO})^{1+}$.

S'il en est ainsi pour les ions Tr, pour les ions Ga ou Al ou Fe, l'existence de deux sites pour l'ion trivalent d'un même élément doit conduire à des considérations de liaisons semblables.

Considérons d'abord les ions-fer dans les grenats $\text{Tr}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, l'on sait que le fer a comme valences les plus répandues la valence deux et trois, ce qui conduit, par analogie avec le cas des terres rares, à attribuer la valence trois purement ionique aux ions Fer des sites octaédriques et la valence trois avec l'électron de valence 3d conduisant à une liaison à caractère covalente pour les ions fer des sites tétraédriques. Si l'on passe maintenant au cas des gallates-grenat, on est conduit également au même type de valence, gallium trivalent purement ionique pour le site octaédrique, et gallium à caractère covalent pour un électron de valence, probablement l'électron 4p, dans le site tétraédrique.

Le cas de l'aluminium est semblable.

Enfin, l'impossibilité de synthétiser le grenat $Tl_3 Fe_5 O_{12}$ peut s'interpréter ainsi : les valences principales du **tallium** sont 1 et 3, Supposons que le **tallium** entre dans un site cristallographique avec la **valence trois**, dont certains électrons conduisent à un caractère covalent, c'est deux électrons covalents et non un qu'il faut envisager. Or, le site dodécaédrique conduit à une seule liaison covalente dans les grenats $Tr Fe_5 O_{12}$, il ne peut par suite recevoir l'ion $Tl III$ covalent.

Il serait évidemment intéressant de développer cette étude en analysant tout une série d'autres corps. En particulier, pour $Ca_2 Tr Ge_3 O_{12}$, l'on peut écrire Ca^{2+} et Tr^{2+} mais le germanium Ge , homologue du silicium, est un élément dont l'oxyde a un caractère covalent et il est possible que deux des quatre électrons aient un caractère covalent. L'étude de ce genre de problème est longue et nécessite d'analyser en détail d'autres cas pour pouvoir statuer.

Aussi, ceci dépasse largement le cadre de ce travail de thèse et nous nous arrêterons là dans l'étude des valences et de l'état cristallin ayant déjà bien étayé l'hypothèse de symétrie "un même atome ou un même ion occupe dans un cristal un même site".

C O N C L U S I O N

Le cristal qui a toujours soustendu nos recherche, nous a d'abord conduit, dans ce travail, à mettre en oeuvre un four hautes pressions. Ce type de four en matériaux projetés, s'avère aujourd'hui résistant, compact et maniable. Il a rendu possible l'étude de la synthèse de quelques grenats dans des conditions nouvelles, 1200° C, 2000 bars, permettant :

- 1°) de conclure que le composé $Tl_3 Fe_5 O_{12}$ n'existe pas.
- 2°) de préparer les grenats $Ca_3 Tr_2 Ge_3 O_{12}$ presque purs et de comprendre les difficultés de synthèse de ces composés.
- 3°) de réaliser la synthèse des grenats $Tr_3 Ga_5 O_{12}$ dès 1200° C avec une très bonne cristallisation et d'aborder l'étude du domaine de stabilité de la phase grenat des gallates $Y_{3+x} Ga_{5-x} O_{12}$ et $Er_{3+x} Ga_{5-x} O_{12}$.

Disposant des germanates et des gallates grenats d'Yttrium dopé à l'Europium, au Samarium et au Terbium, l'étude optique a montré l'environnement octaédrique des ions Ln des grenats $Ca_3 Tr_2 Ge_3 O_{12}$ et le caractère particulièrement ionique de l'état de valence de ces éléments trivalents dans ces grenats comparé au caractère nettement covalent de ces mêmes éléments dans le site dodécaédrique des grenats $Tr_3 Ga_5 O_{12}$.

Ce fait d'expérience nous a permis, en passant par l'analyse de la structure du lanthane métallique, d'étayer l'hypothèse de symétrie : "un même atome ou un même ion occupe dans un cristal un même site". Hypothèse qui a besoin, pour prendre corps, d'études plus nombreuses, et nous espérons, après ce travail de thèse, pouvoir y travailler.

A N N E X E

Le problème du passage d'une représentation cubique à une représentation hexagonale de l'arrangement des atomes d'un cristal consiste à déterminer, d'une part, un référentiel dans le système hexagonal, puis une matrice de passage pour calculer les coordonnées hexagonales d'un point connu par ses coordonnées cubiques.

1.- LE CHOIX DU REFERENTIEL HEXAGONAL

Le but est de prendre un des quatre axes (111) comme axe c. Le plus simple est de prendre celui qui présente la maximum de symétrie quant à la valeur des coordonnées cubiques de ces points. On est, par suite, conduit à prendre l'axe (111) qui a tous ces indices positifs, c'est-à-dire la diagonale du centre qui passe par l'origine O et le point c ($x : 1, y : 1, z : 1$) soit c_h sur la figure 1. Les axes a_h, b_h du référentiel hexagonal sont alors naturellement deux des trois projections des axes OX, OY, OZ sur le plan perpendiculaire à c_h .

Choisissons, par exemple, les droites OA et OB. Il reste à déterminer la longueur qui sera prise pour unité sur l'axe. Dans les représentations des réseaux de Bravais, on choisit la longueur unité de telle façon qu'une translation du vecteur unité sur l'un des axes reproduise le motif : si, dans la représentation hexagonale l'on veut imposer la même propriété au vecteur unité, on est conduit à prendre un vecteur OW porté par OA, par exemple, tel que W soit un sommet de maille si O en est un. Un tel choix entraînerait une longueur du vecteur unité plus grande qu'il est nécessaire pour reproduire facilement le motif de base. En effet, la propriété essentielle des plans (111) est d'être perpendiculaire aux axes de symétrie ternaire et pour reproduire le motif de la maille hexagonale il est commode d'utiliser cette propriété plutôt que des translations. Dans ces conditions, le vecteur unité sur OA et OB est déterminé par la projection sur ces droites des sommets X et Y du cube, soit A et B ces points.

Les points A et B sont deux des traces des axes ternaires du cristal sur le plan (111) passant par O. Les projections des six sommets du cube donnent les six sommets de l'hexagone de base. Et toute rotation de $\frac{2\pi}{3}$ autour de ces points ou de O donne des points équivalents, ce qui permet de construire le plan entier. En particulier, l'homologue de O s'obtient par sa rotation autour de l'un des six sommets de l'hexagone ce qui conduit à une longueur $\sqrt{3}$ fois plus grande que la longueur OA et conduit à des figures beaucoup plus encombrantes.

Le calcul de la matrice de passage de la description cubique à la description hexagonale est alors simple. Il suffit de déterminer les composantes des trois vecteurs OX, OY et OZ dans la représentation hexagonale. L'on a

$$OX \left(1 \ 0 \ \frac{1}{3} \right)_h ; \quad OY \left(0 \ 1 \ \frac{1}{3} \right)_h \quad \text{et} \quad OZ \left(\bar{1} \ \bar{1} \ \frac{1}{3} \right)$$

d'où la matrice de passage :

$$M = \begin{vmatrix} 1 & 0 & \bar{1} \\ 0 & 1 & \bar{1} \\ \frac{1}{3} & \frac{1}{3} & \frac{1}{3} \end{vmatrix} \quad \text{et la matrice inverse} \quad M^{-1} = \frac{1}{3} \begin{vmatrix} 2 & \bar{1} & 3 \\ \bar{1} & 2 & 3 \\ \bar{1} & \bar{1} & 3 \end{vmatrix}$$

L'application de cette méthode de représentation au cas des grenats $Y_3 Fe_9 O_{12}$ conduit alors aux figures IV 2 ; a,b et c et IV 3 a;b,c.

Toutefois, les positions des atomes oxygènes étant données par trois paramètres x, y et z, leur réalisation est un peu plus délicate.

En effet, les grenats appartiennent au groupe spatial Ia $\bar{3}d$ du système cubique. Les coordonnées des différents ions sont :

$$Y (24c) \pm \left(\frac{1}{8} 0 \frac{1}{4} ; \frac{5}{8} 0 \frac{1}{4} \right) \curvearrowright$$

$$Fe (16a) \left(000 ; \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4} ; \left(0 \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right) ; \frac{1}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4} \right) \curvearrowright$$

$$Fe (24d) \pm \left(\frac{3}{8} 0 \frac{1}{4} ; \frac{7}{8} 0 \frac{1}{4} \right) \curvearrowright$$

$$O (96h) \pm \left[(x \ y \ z) ; x + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - y, \bar{z} ; \bar{x}, y + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - z ; \frac{1}{2} - x, \bar{y}, z + \frac{1}{2} ; \right. \\ \left. x + \frac{1}{4}, y + \frac{1}{4}, z + \frac{1}{4} ; y + \frac{3}{4}, \frac{1}{4} - x, \frac{3}{4} - z ; \frac{3}{4} - y, x + \frac{3}{4}, \frac{1}{4} - y, \frac{3}{4} - x, \right. \\ \left. z + \frac{3}{4} \right]$$

pour le grenat $Y_3 Fe_5 O_{12}$ on a $x = 2,75 \cdot 10^{-2}$ $y = 5,72 \cdot 10^{-2}$ et $z = 14,95 \cdot 10^{-2}$

posons $z = \frac{1}{8} + \gamma$, $\gamma = 2,45 \cdot 10^{-2}$ et de façon semblable $x = \alpha$ et $y = \beta$

(les valeurs α , β et γ pour les grenats où elles sont connues sont toutes très voisines).

A l'aide de la matrice M qui fait passer de la représentation cubique à la représentation hexagonale, il est aisé de voir que tous les oxygènes au infiniment petit α , β et γ près sont situés dans les plans de cote $\frac{2n+1}{24}$ comme c'est exactement le cas pour des atomes des sites 24d et 24c. Figure A I

L'ensemble des calculs nécessaires pour déterminer le plan $\frac{1}{24}$ est donné dans le tableau TA I, les autres points se déterminent par rotation $\frac{2\pi}{3}$ ou de $\frac{4\pi}{3}$. Les positions des oxygènes sont voisines de certaines des positions du réseau idéal de la figure AI.

○ 96 h

plan $\frac{1}{24}$ type C₁

● Fe 24 d

○ Y 24 c

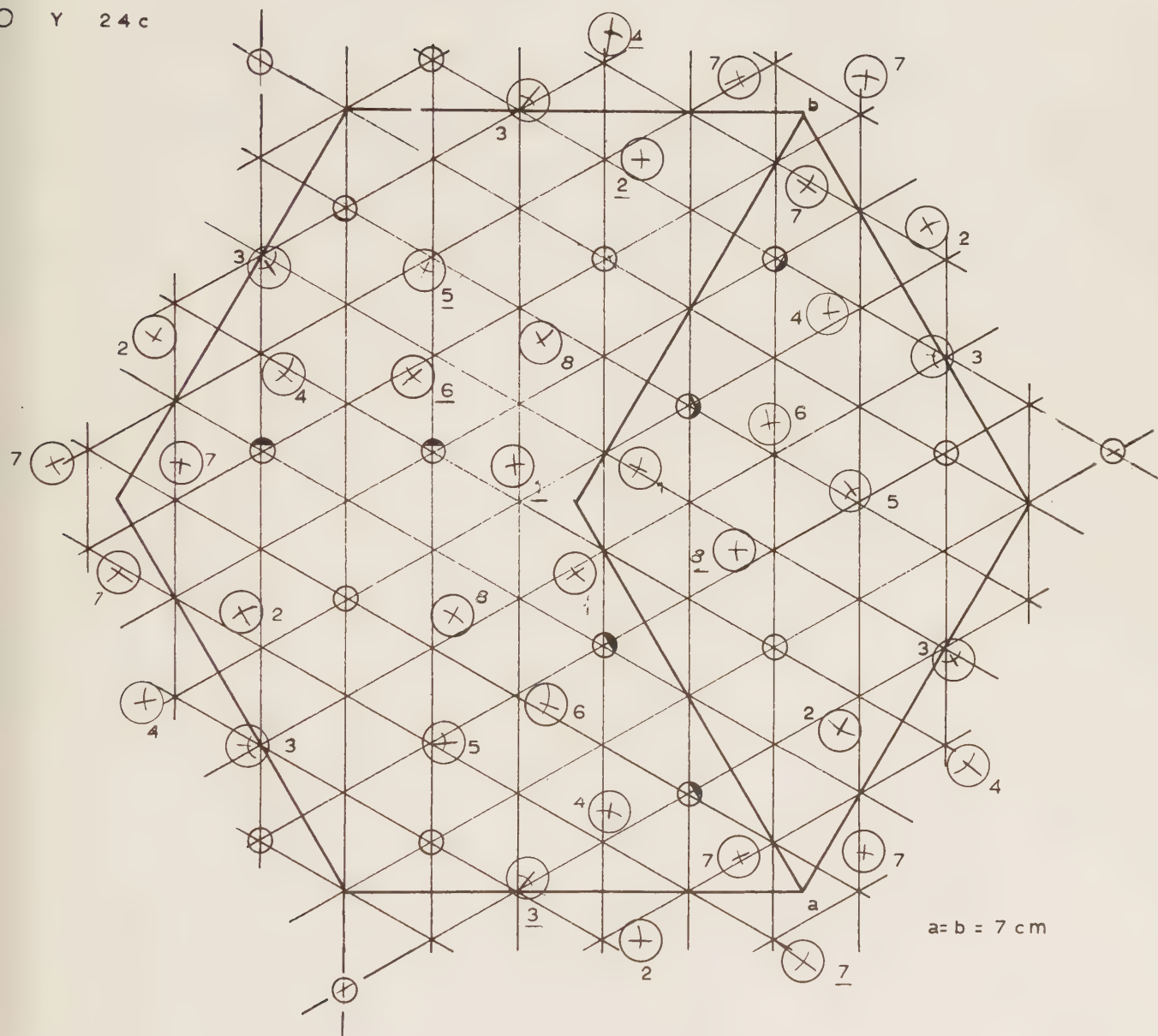


Fig: A 1

		96 h										24 d et 24 c					
Fig. A I	Fig. IV 2	cubique			hexagonale						cubique			hexagonale			
		x	y	z	a _h	b _h	3λ _h	α _h	β _h	γ _h	x	y	z	a	b	c	
1	1+	x	y	z	T+α-γ	T+β-γ	α+β+γ	- 5,20	3,27	1,81	3/8	0	1/4				
2	2-	1/2 z-1	1/2 x	ȳ	3+γ+β	4-α+β	ᾱ+β̄+γ	8,17	8,47	- 0,17	1/2	1/2	1/2	1	6	1	
3	3+	1/2 x-1	1/2 y	z	5-α-γ	3+β-γ	ᾱ+β+γ	0,30	3,27	3,64	7/8	0	1/4				
4	4+	1/2 y-1	1/2 z	x	4-β-α	5+γ+α	α-β+γ	- 2,97	5,20	2,01	1	0	0	3	2	1	
5	3-	3/4 x-1/2	1/4 z-1/2	3/4 y-1/2	0+α+β	5+β-γ	α-β-γ	2,97	3,27	-3,64	3/8	0	3/4				
6	4-	1/4 x-1/2	1/4 z-1/2	3/4 y-1/2	4-α-β	1-γ-β	ᾱ+β-γ	- 2,97	- 8,17	2,01	0	0	1	5	2	1	
7	1-	1/4 x+1/2	1/4 z-1/2	1/4 y-1/2	8-α+β	1+β-γ	ᾱ+β̄+γ	8,47	3,27	1,81	7/8	0	3/4				
8	2+	3/4 x-1/2	3/4 z-1/2	1/4 y+1/2	4+α-β	3-β-γ	α+β-γ	- 8,47	- 8,17	0,17	1/2	1/2	1/2	1	6	1	

Tableau A 1 : Détermination de la position des différents atomes dont la connaissance est nécessaire à la construction du plan $\frac{1}{8}$ figure A 1 et IV 2. Dans les colonnes x, y, z du site 96 h, les 2 premières composantes sont tirées des tables internationales de cristallographie, la 3ème composante est une des transitions nécessaires pour obtenir une des positions du plan $\frac{1}{8}$. Il en est de même entre la 1ère et la 2ème composante des sites 24 d et 24 c. α_h , β_h et γ_h indique les centièmes de a_h , b_h , c_h , les unités dans les colonnes a_h et b_h indique le nombre de 8ème de ces deux composantes.

La position exacte se détermine en construisant sur une figure à part (figure A 2) à grande échelle, la position exacte par rapport au point idéal considéré, ce qui détermine l'angle avec une des trois droites du réseau idéal; il suffit ensuite d'effectuer la réduction en utilisant le théorème de Thalès.

Ici, la figure A2 étant construite avec 10 cm pour les côtés a et b de la maille, comme ces paramètres sont de 7 cm sur la figure A1, il faut diviser par 14,3 l'écart par rapport à la position idéale de la figure A II.

On a en effet, pour l'oxygène 8 par exemple, avec $a_h = 10$ cm,
 $x_h = -8,47 \cdot 10^{-2}$, donc pour $a_h = 7$ cm, $x_h = -\frac{8,47}{100} \times 7 \neq \frac{8,47}{14,3}$ cm

Tous les autres plans s'obtiennent par les translations :

$\pm (\frac{1}{2} - \frac{1}{2} \frac{1}{2}) \longrightarrow (0 \bar{1} \frac{4}{24})$ et par symétrie par rapport au centre de symétrie qui est à l'origine des coordonnées. La construction des plans 16a est semblable et beaucoup plus simple.

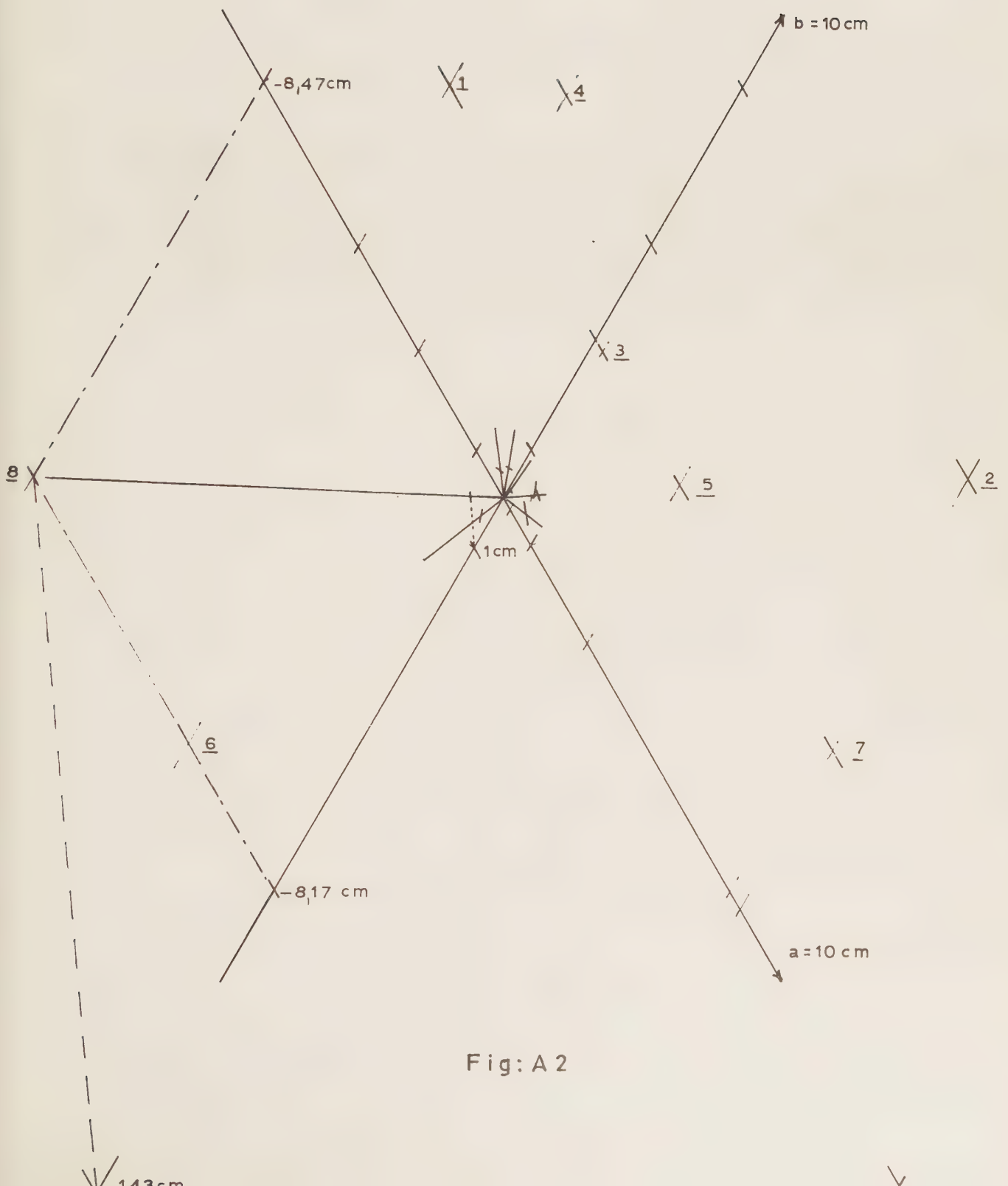


Fig: A 2

B I B L I O G R A P H I E

Première Partie

- (1) Four pour l'étude de synthèses et de cristallations sous hautes pressions
par X. OUDET, M. BOUYGE et J. LORIER.
Rev. Int. Hautes Températures et réfract., t.5, 1968, p. 161-166
- (2) James BASSET
Bulletin de la Société Chimique de France
5ème série, 1935, 2, 108
- (3) J. SAUREL - Thèse, février 1958.
- (4) S.B. TRICKLEBANK, L. NANIS and J. O'M BOCKRIS
The review of scientific instruments, 1964, V 3S, 7, 807
- (5) A.Y. PREOBRAZHENSKIL and V.A. STEPANOW
Priborg i Tecknika Eksperimente, 1965, n° 2, 196 (3-4)
- (6) D. VIDAL, G. POITEVIN, M. LALLEMAND et A. LACAN
Revue générale de thermique, 1966, 12, 1935
- (7) P. JOHANIN - Thèse, février 1958.
- (8) P. MALBRUNOT, P. MEUNIER et D. VIDAL
High temperatures - High Pressures. 1969, Volume 1, p. 93-101
- (9) R. BARNS - R.LAUDISE and R.M. SHIELDS
The Solubility of corundum in basic hydrothermal solvents
J. of Physical Chemisty 67 835 (1963)
- (10) The decomposition of thallic Oxide
A.B.F. DUNCAN
J. Am. chem. soc. (1929) 51 p. 2697
- (11) Contribution à l'étude du carbonate thallium et de l'oxyde thallique
M. RASSA
Thèse Ann. de Chimie 12ème série, t.8, p. 755
- (12) Preparation et étude de ferrites de thallium
J. PILLOT
C.R.A.S. t. 251, p. 881-883 (1960)
- (13) Etude de J. LORIER et G. VILLERS non publiée
- (14) Nouveau traité de chimie minérale
P. PASCAL, tome XVII, p. 644
Editeur Masson.

- (15) The hydrothermal crystallisation of Yttrium iron garnet and Yttrium Gallium garnet and a part of the crystallisation diagram
 $Y_2O_3 - Fe_2O_3 - H_2O_3 - Na_2CO_3$
 R.A. LAUDISE, J.H. CROCKET and A.A. BALIMAN
 J. Phys. and chem. 65 p. 359-361 - 1961
- (16) The cristal chemistry of some germanium garnets
 A. TAUBER, G.G. WHINFREY and E. BANKS
 J. Phys. chem. Solids 1961 v.21 n° 1/2 p. 25-32
- (17) Magnetic Germanates Isostructural with garnet
 A. TAUBER, F. BANK and H. KEDESZY
 J. Appl. phys. 29-3 - 1958, p. 385 à 387
- (18) New synthetic garnets
 S. GELLER - C.E. MILLER and R.G. TREUTING
 Acta cristal 1960, 13, p. 179 à 186
- (19) Synthesis of garnets with large cations
 B.V. MILL"
 Dokl. Akad. Nauk (URSS) 165, 1965, 555-558
- (20) Théorie et technique de la radio-cristallographie
 A. GUINIER
 Dunod Paris, 2ème édition, 1956, p. 222.
- (21) Synthesis of $Ca_3Y_2Ge_3O_{12}$
 T. ISAACS
 Experiencia 25/3 - p. 239-240, 1969
- (22) Les systèmes formés par la chaux avec les oxydes des éléments de terres rares de type C
 F. QUEYROUX
 Rev. des hautes températures et des réfractaires t.2, 1965, pp. 307-312
- (23) Influence d'addition de chaux sur la transformation $C \longrightarrow B$ des oxydes des terres rares.
 M. FOEX
 Bull. Soc. Franç. Minér. Crist. 1965 (87) p. 521-2
- (24) High Pressure B type Polymorph of some rare Earth sesquioxides
 H.R. HOEKSTRA - K.A. GINGERICH
 Sciences, (1964) vol. 146 n° 3648, p. 1163-4
- (25) Phase Relationships in the Rare Earth Sesquioxides at high Pressure
 H.R. HOEKSTRA
 Inorganic chemistry 5, 1966, p. 754-7
- (26) Structural relation among double oxydes of trivalents elements
 M.L. KEITH and R. ROY
 Amer. Miner. 39. I-23, 1954

- (27a) Solid state Reaction involving Oxydes of Trivalent Cations
S.J. SCHNEIDER, R.S. ROTH, and J.L. WARING
J. Research N.B.S., Vol. 65A, n° 4, 1961, p. 345 à 374.
- (27b) Standard X Ray diffraction Power Patterns
H.E. SWANSON - M.C. MORRIS - K.P. STINCHFIELD and E.H. EVANS
N.B.S. Monograph 25-1, 1962, 25-2 - 1963.
- (28) Crystal chemistry of the garnets
S. GELLER
Zeitschrift für Kristallographie 125, 1 à 47, 1967, spécialement
pages 23, 24 et 25.
- (29) Etudes des Gallates de métaux de terres rares et d'Yttrium
H. BRUSSET, H. GILLER - PANDRAUD et J.L. BERDOT
Bull. Soc. Chimique de France, 1967, n° 4, p. 1206-8.
- (30) New Garnet compounds with Trivalent Rare Earth ions or both dodecahedral
and octahedral sites.
L. SUCHOW, M. KOKTA and V. FLYNN
J. of solid state chemistry 2. 137-143 - 1970.
- (31) Energy level of trivalent Europium in Yttrium Gallium Garnet
J.A. KONINGSTEIN
J. Chem. Phys. V.42, n° 9, p. 3195-3200
- (32) Préparation et propriété de luminescence du phosphate de cerium
et des phosphates mixtes de Cerium-Lanthane activés au terbium.
J.P. DENIS et J. LORIER
Colloque International du CNRS sur les éléments des terres rares, Paris,
Mai 1969, tome I, p. 557 à 567.
- (33) Absorption and fluorescence spectra of hexagonal Sm Cl_3 and their
Zeeman Effects
M.S. MAGNO and G.H. DIEKE
The Journal of chemical physics V.37, n° 10, 1962, P. 2354-2371
- (34) Energy levels of Sm^{3+} in La F_3
H.E. RAST, J.L. FRY and H.H. CASPERS
The journal of chemical physics V 46, n° 4, 1967.
- (35) F. EPHRAIM et R. BLOCK
Ber 1926, 59, 2692, 1928, 61, p. 65 et 72
- (36) C.K. JØRGENSEN,
Progress Inorg. chem. 1962, 4, 73
- (37) C.K. JØRGENSEN, R. PAPPALARDO et E. RITTERSHAUS
Naturforsch 19.A, 424 (1964) et 20.A 54 (1965)
- (38) L'effet néphélauxétique dans les sulfures de terres rares
C.K. JØRGENSEN, R. PAPPALARDO et J. FLAHAUT
J. chim. phys. 62 p. 444 à 448.

- (39) Modern Aspects of Ligand Field Theory
C.K. JØRGENSEN
Editeur North-Holland Publishing company, Amsterdam, London.
- (40) L'effet néphélauxétique dans les spectres d'absorption optique en phase solide de composés du néodyme corrélation structurale.
P. CARO et J. DEROUET
C.R.A.S., 271, p. 1370-1373 série C, 1970
- (41) C. LINARES
Bulletin de la Société chimique de France, n° 7 B, avril 1971
- (42) Optical absorption and Fluorescence spectra of Eu F_3
H.H. CASPERS and H.E. RAST and J.L. FRY
The J. of chem. phys. V.47, n° 11, 1967, p. 4505-14
- (43) Spectroscopy and luminescence properties of $\text{Cd F}_2 : \text{Eu}$
J.O. KINGSLEY and J.S. PRENET
General Electric research Laboratory, report n° 61 - R.L. (2904 G).
- (44) Spectre and Energy Levels of Eu^{3+} in La Cl_3
L.G. de SHAZER and F.H. DIEKE
J. of chem. phys. v.38, n° 9, p.2190-99 - 1963
- (45) Fluorescence of Eu^{3+} Activated Lanthanid Oxyhalides Ln OX
G. BLASS and A. BRIL
The J. of chem. Phys. v.46, n° 7, 2579-82 (1967).
- (46) Energy Levels and Crystal Field Calculations of Europium and Terbium in Yttrium Aluminium Garnet
J.A. KONINGSTEIN
Phys. Rev. v.136, n° 3A, A 717- A725, 1964
- (47) Radiative and nonradiative transitions ⁱⁿ the fluorescence Decay of Eu^{3+} in Sr Ti O_3
M.J. WEBER and R.F. SCHAUFLE
The J. of chem. phys. v.43, n° 5, 1965, p. 1702-9
- (48) Application de la fluorescence de l'ion Eu^{3+} à l'étude de la symétrie des composés minéraux; dans appareillages et techniques de caractérisation des composés minéraux solides
F. GAUME, C. LINARES, M. BLANCHARD et J.C. SOUILLAT
Séminaire de chimie de l'état solide (1969-1970), édité par J.P. Suchet chez Masson et Cie.
- (49) Etude du champ cristallin au site de l'ion Eu^{3+} inclus dans une série d'ortovanadates
J.P. BRIFFAUT
Thèse PARIS, 1969.

- (50) Préparation et propriété de luminescence de l'oxysulfure de lanthane activé à l'Europium
J. LORIERIS - M. BARON - B. BLANZAT, G. COLLIN
C.R.A.S. t.268, p. 642-5 (1969)
- (51) Fluorescence of $Gd_2O_3S : Eu^{3+}$
YOSHIOKA and O.J. SOVERS
7ème Rare Earth Research conference 1968. p. 575
- (52) Fluorescence of trivalent Europium-Dopped Yttrium Oxysulfure
O.J. SOVERS and T. YOSKIOKA
J. of. chem. phys. v.49, n° 11, p. 4945-54 (1968).
- (53) Magnetic and Cristallographic properties of substituted Yttrium-Iron garnet $3Y_2O_3 \cdot xM_2O_3 \cdot (5-x)Fe_2O_3$
M.J. GILLES and S. GELLER
Phys. Rev. 110 (1958) p. 73 à 78.
- (54) Propriétés magnétiques des Ferrites du type grenat substitué par Al, Ga et Cr
G. VILLERS, R. PAUTHENET et J. LORIERIS
J. de phys. et de Radium 20 (1959) p. 382-387
- (55) Anomalous Magnetizations in the Yttrium Gallium Iron Garnet system and the exchange constante of Yttrium Iron Garnet
B. LUTHI
Phys. Rev. 148, (1966) p. 519 à 521.
- (56) New Synthetic Garnets
S. GELLER, C.E. MILLET, R.G. FREUTING
Acta crystal. 1960, 13, 179-186
- (57) Crystal structures
R.W.G. WYCKOFF
tome 3, p. 222, 2ème édition interstence published
- (58) Oxygène Coordinates of compounds with garnets structures
F. EULER et J.A. BRUCE
Acta cryst. 1965, 19, p. 971
- (59) The crystal structure and lattice parameters of High Purity Scandium, Yttrium and the Rare Earth Metals
F.H. SPEDDING, AH. DAANE and K.W. HERMANN
Acta Cryst. 1956, 2, 559-563.
- (60) Crystal structure and Magnetic susceptibility of americium metal
P. GRAF, B.B. CUNNINGHAM, C.H. DAUBEN, J.C. WALLMANN, D.H. TEMPLETON, H. RUBEN
J. Am. chem. society (1956) 78, p. 2340

- (61) Sur l'existence apparente d'un ion complexe $\left[\text{Ln}_2 \text{O}_2 \right]^{2+}$ ou $\left[\text{Ln O} \right]^+$
 dans de nombreux composés de terres rares
 P. CARO
 C.R.A.S., 1966, 262, p.992

- (62) OM_4 tetrahedra linkages and the cationic group $(\text{MO})_n^{n+}$ in the Rare
 Earth oxides and oxysalts
 P.E. CARO
 J. of less common metals 16 (1968) p. 367-377

Corps	Références	Corps	Références	Corps	Références
$3\text{Al}_2\text{F}_{12}$	1	$\text{Ca}_3\text{V}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$	22	$\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{HO})_{12}$	39
$3\text{Al}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$	2	Cr	21-29	Fe	42
$3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$	6-9-10-26	Mn	43	$\text{Sr}_3\text{Al}_2(\text{HO})_{12}$	42
	30-32-41	Fe	20-21-29	Ga	42
Cr	9-14-17-20 23	Tr	42	$\text{Mn}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$	26
Fe	6	$\text{Sr}_3\text{In}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$	42	$\text{Tr}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	7-11-20-31
$3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$	9-10-13-36 47	$\text{Sr}_3\text{Tr}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$	42	$\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	12
Ga	46	$\text{Cd}_3\text{Al}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$	21-29	$\text{Tr}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	37-40-44
In	35	Ga	21-29	$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	4-5-8-20-
Sc	35	In	42		28-38-40
V	35-45-48	Sc	29	$\text{Tr}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$	8-28-33
Cr	9-14-17-20 23	V	29	$\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$	40
Fe	10-24-34	Cr	21-29	$\text{Na}_3\text{Te}_2\text{Fe}_3\text{O}_{12}$	51
$3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$	20	Mn	43	$\text{Na}_3\text{Te}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}$	51
V	35	Fe	21-29	$\text{Y}_3\text{Fe}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}$	27
$3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$	3-4-9-16	Rh	43	$\text{Gd}_3\text{Fe}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}$	27
	20-26-31	$\text{Mn}_3\text{Al}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$	19-20-21-29	$\text{Na}_3\text{Te}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$	50
Fe	6-15	Ga	29	$\text{Nd}_3\text{Ln}_3\text{Ga}_3\text{O}_{12}$	52
$3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$	9-10-26	Sc	29	$\text{Ca}_3\text{Te}_2\text{Zn}_3\text{O}_{12}$	49
$3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$	48	Cr	19-21-29	$\text{Cd}_3\text{Te}_2\text{Zn}_3\text{O}_{12}$	49
$3\text{Al}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$	19	Fe	19-21-29	$\text{Ca}_3\text{Te}_2\text{Co}_3\text{O}_{12}$	49
Fe	19	V	19	$\text{Cd}_3\text{Te}_3\text{Co}_3\text{O}_{12}$	49
Gd	19	Gd	19	$\text{Nd}_3\text{W}_2\text{Li}_3\text{O}_{12}$	50
$3\text{Al}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$	21-29	$\text{Co}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$	19	$\text{Pr}_3\text{W}_2\text{Li}_3\text{O}_{12}$	50
Ga	21-23-25-29	Gd	19	$\text{Bi}_3\text{Te}_2\text{Li}_3\text{O}_{12}$	51
In	42	$\text{Ca}_3\text{Ga}_3\text{Sn}_3\text{O}_{12}$	42	$\text{Tr}_3\text{Te}_2\text{Li}_3\text{O}_{12}$	50-51
Sc	29-42	Fe	18		

- (1) Kristallstructure von Kryolithionit
G. MENZER
Kristallogr. 66 1928 457
" 75 1930 265-287
- (2) Über die Isotypie zwischen Phosphaten der allgemeinen Zusammensetzung $(Me_1)_3 (Me_2)_2 (PO_4)_3$ und den Silikaten der granat gruppe
Naturwiss 29, ² (1941) ³ 239.
W.I. PECORA, G. SWITZER, A.L. BARBOSA, .
- (3) Structure and Morphology of the Golconda Pegmatite Brazil
A.T. MYERS
"Am Mineralogist 35 - 601 - 1950.
- (4) Complete substituon of Aluminium for silicon : the system
 $3 Mn O. Al_2 O_3 3 Si O_2. 3 Y_2 O_3. 5 Al_2 O_3$
H.S. YODER, Jr and M.L. KEIT
Am Mineralogist 36. 519 Bull. Geol. Soc. Am. 61.1516. 1951
- (5) Structural relation among double oxydes of trivalents elements
M.L. KEIT and R. ROY
Amer. Mineral 39 (1954) 1 à 23.
- (6) High pressure minerals
L. COES
J. Amer. Ceram Soc. 38 (1955) p. 298
- (7) Structure des ferrites ferrimagnétiques des Terres rares
F. BERTAUT et F. FORRAT
C.R.A.S. 243 (1956) 382-4
- (8) Etude des combinaisons des Terres rares avec l'alumine et la galline
F. BERTAUT et F. FORRAT
C.R.A.S. (243) 1956, p. 1219-22
- (9) Changes in the Elementary Cell Dimensions of garnets as a fonction of their chemical composition
M.A. GNEVUSGEV - A.I. KALIMIN - V.I. MIKHEEV and G.I. SMIRNOV
Zap Vses Mineralog Obshchestra 83 - p. 472 (1956).
- (10) Physical properties of end-members of the garnet group
B.J. SKINNER
Amer. Mineral 41 1956, p. 428-436.
- (11) Etude des paramètres des grenats
F. BERTAUT et F. FORRAT
C.R.A.S. - 244, 1957 p. 96-99
- (12) Structure and ferrimagnetisme of Yttrium and rare earth iron Garnets
S. GELLER and R.A. GILLES
Acta cryst. 1957 - 10 - 239

- (13) Refinement of the structure of grossularite Garnet"
S.C. ABRAHAMS, and S. GELLER
Acta cristallographie 1958, 11 p. 437.
- (14) Synthesis of Uvarovite
S. GELLER and G.P. ESPINOSA
Amer. Mineral 44 1959 445-446
- (15) Substitution of Fe ³⁺ for Al ³⁺ in synthetic spessarlite
S. GELLER and C.E. MILLER
Am. Mineral. 44 1959, p. 665-7
- (16) Sillicat garnet-Yttrium iron garnet solid solution
S. GELLER and C.E. MILLER
Am. Mineral. 44 1959 - 1115-1120.
- (17) N B S Ca₃ Cr₂ Si₃ O₁₂ 1959
- (18) Crystal chemical and magnétique studies of Garnet systems
S. GELLER - R.M. BOZORTH - M.A. GILLES and C.E. MILLER
Phys. chem. solids 13, p. 28 1960
- (19) New synthetic garnets
S. GELLER, C.F. MILLER and R.G. TREUTING
Acta crystallagr. 13 (1960) p. 179-186
- (20) Isomorphism and cristalline solubility in the garnet family
A.L. GENTILE and R. ROY
Ar. Mineralogist 45.701 1960
- (21) Germanates with Apartite and Garnet structure
H. STRUNZ, H. FREIGANG, and CONTAG B.
Neues Jahrb. Mineral Monastsh 1960, p. 47
- (22) Germanates with the structure of Phenacite and Olivine
H. STRUNZ and P. JACOB
Neues Jaht b. Mineral. Monastsch 1960, p.78
- (23) Standar X Ray. diffraction power patterns
H.F. SWANSON - M.I. COOK, E.H. EVANS and J.H. de GROOT.
N.B.S. Circular 539. Vol.10 1960 p. 15 à 20, 17 à 18
- (24) H.E. SWANSON, M.I. COOK, T. ISAACS, and E.H. EVANS
N.B.S. circular 539, vol. 9, 1960, p.22.23.
- (25) Standard X ray. diffraction power Patterns
H.E. SWANSON, M.I. COOK, E.H. EVANS and J.H. de GROOT
N.B.S. Circular 539, vol. 9, 1960, p. 15 à 20.
- (26) Synthesis of garnet in reference to natural garnet formation
withim the pyralopite group
S. MATTHES,
Geochemis et Cosmochein Acta 23 p. 233-94 1961

- (27) "The ionic distribution in the garnets $Gd_3 Al_3 Fe_2 O_{12}$
and $Y_3 Al_3 Fe_2 O_{12}$ "
C.E.MILLER
Phys. chem. solids 1961, 17 p.229
- (28) Solid state reactions involving oxydes of trivalent cations
J.S. SCHNEIDER, K.S. ROTH, J.L. WARING
J.Res. N.B.S. 65 A (1961) 345-374
- (29) The crystal chemistry of some germanium garnets
A. TAUBER, C.G. WHINFREY and F. BANKS
J. Physics chem. solids 21 (1961) 25 à 32.
- (30) Verfeinerung der
Kristallstruktur von synthetischen Pyrop, $Mg_3 Al_2 Si_3 O_{12}$
A. ZEMANN und J. ZEMANN -
Acta Crystallogr. (1961) 14 p. 835-7
- (31) Crystal chemical study of the rare earth ion garnets
G.P. ESPINOSA
J. chem. phys. 37, 1962, 2344-47
- (32) The crystal chemistry of garnets
J. ZEMANN
Beitr. Mineral Petrog 8-180-8 1961
- (33) Standard X. Ray. diffraction Power Patterns
H.E. SWANSON, M.C. MORRIS, R.P. STINCHFIELD and E.H. EVANS
N.B.S. Monograph 25-1 1962 - 25-2 1963
- (34) Importance of intersublattice magnetic interactions and of
substitutional ion type in the behavior of substituted Yttrium iron
garnets
S. GELLER - H.J. WILLIAMS, G.P. ESPINOSA and K.C. SHERWOOD
Bell systems Tech Jour. 43-1964 565-623.
- (35) Hydrothermal synthesis of garnet containing $V^{3+} In^{3+} Sc^{3+}$
B.V. MILL"
Dokl Akad. Nauk - U.S.S.R. 156 1964 p. 814-6
- (36) Refinement of the garnet structure by neutron Diffraction
W. PRANDL
J. Phys.(Paris) 1914 25 p. 440
- (37) Cristollographic data for Rare Earth Aluminium garnets
C.B. RUBENSTEIN and R.L. BARNS
Amer. Mineral. 49 (1964) 1489-1490
- (38) Crystal chemistry of Rare Earth sesquioxides, Aluminates and
Silicates.
I. WARSHAW and R. ROY
Prog. Sc. Technol. Rare Earth, Le Roy Egring edit. Pergamon
1964. p. 203-221.

- (39) Structure de l'Aluminate tricalcique hydraté $3 \text{ CaO Al}_2 \text{ O}_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$
par R. WEISS et D. GRANDJEAN, J.L. PAVIN
Acta cryst. (1964) 17 1329 et 30
- (40) Oxygen coordinates of compounds with garnet structure
F. EULER and J.A. BRUCE
Acta Cryst. 19 1965 971-78
- (41) Refinement of the Crystal structure of synthetic Pyropes
G.V. GIBBS, and J.V. SMITH
Am. mineralogist 50 p. 2023 1965
- (42) Synthesis of garnet with large cations
B.V. MILL"
Soviet phys. doklady V.10 n° 11 1966 p. 1015-7
Doklady Akademik Nork S.S.S.R. V. 165 n° 3 p. 555-8 - 1965
- (43) Synthesis of garnets containing Mn^{3+} and Rh^{3+}
B.V. MILL"
Zhur strukt khim 6. 1965. 471-473
- (44) Cristallographic data for Rare Earth Aluminium garnets
C.B. RUBENSTEIN and R.L. BARNS
Amer. Mineral. 50. 1965 p. 782-5
- (45) Synthesis and properties of calcium Vanadium Garnet (Goldmanite)
R.G.J. STRENS
Am. mineralogist 50 p. 260. 1965
- (46) Hydrothermal synthesis of silicate and germanates with garnet structure type
B.V. MILL"
Zhur Neorg Khim 1966 p. 1533-8
- (47) Refinement of the Crystal structure of Grossularite from Neutron and X. Ray. Diffraction Data
W. PRANDL
Z. Krist 1966 123 p. 81
- (48) Crystal chemistry of garnets
S. GELLER
Zeitschrift für Kristallographie 125 p. 1 à 47/6/1967
- (49) H.M. KASPER
Mater Res. Bull. 3/ p. 765 1968
- (50) A new series of Rare Earth Garnets $\text{Ln}_3^{3+} \text{ M}_2 \text{ Li}_3^+ \text{ O}_{12}$ (M = Te, W)
H.M. KASPER
Inorganic Chemistry V 8 - n° 4 1969 p. 1000-à 2

- (51) New series of Te^{6+} containing garnets
B.V. MILL"
Soviet physics Doklady V 15 n° 3 1970 cristallography p. 201
- (52) New Garnet compounds with trivalent Rare Earth Ions on Both
Dodecahedral and Octahedral sites
L. SUCCHOW, M. KOKTA and V. FLYNN
Journal of solid state chemistry 2 p. 137-143 1970.

DEUXIEME THESE

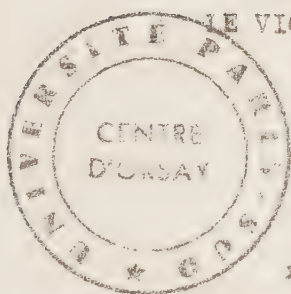
Propositions données par la Faculté

Vu et approuvé :

ORSAY
le 7 Octobre 19 71

Le Doyen de la Faculté des Sciences :

LE VICE-PRESIDENT DU CENTRE D'ORSAY :



2014

2014

Des Facultés de l'Académie
de Paris,

